Archiv der Pharmazie

Deutsche Pharmazeutische Gesellschaft, ...

ARTES 1837 SCIENTIA
VERITAS
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
E PLURIBUS UNUM
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE

Digitized by Google

.A89
v. 193-194

Digitized by

Digitized by Google

ARCHIV

DER

PHARMACIE.

Eine Zeitschrift

des

Norddeutschen Apotheker-Vereins.

Herausgegeben vom Directorium unter Redaction

von

H. Ludwig.

XX. Jahrgang.

Im Selbstverlage des Vereins.
In Commission der Buchhandlung des Waisenhauses in Halle a/S.
1870.

Bley'sches Vereinsjahr.

Digitized by Google

22026

ARCHIV

DER

PHARMACIE.

Zweite Reihe CXLIII. Band.
Der ganzen Folge CXCIII. Band.

Unter Mitwirkung der Herren

J. C. Blass jun., A. Casselmann, C. am Ende, H. Eulenberg, F. A. Flückiger, E. Hallier, C. Hirschberg, M. Löhr, E. Meusel, J. Müller, E. Pfeiffer, O. Popp, C. Schacht, E. Scheitz, E. Schering, F. L. Sonnenschein, E. Stapff, A. Steudemann, C. Stürenburg, H. Vohl und **Fr. Weppen**

herausgegeben vom Directorium unter Redaction

von

H. Ludwig.

Bley'sches Vereinsjahr.

Im Selbstverlage des Vereins.
In Commission der Buchhandlung des Waisenhauses in Halle a/S.
1870.

Digitized by Google

Digitized by Google

ARCHIV DER PHARMACIE.

CXCIII. Bandes erstes Heft.

A. Originalmittheilungen.

I. Physik, Chemie und Pharmacie.

Die Wirkung des Lichtes auf Jodsilber und die Ursache des verschiedenen Verhaltens der in der Camera obscura vom Lichte getroffenen und der nicht beleuchteten Stellen.

Von J. C. Blass jun., Apotheker in Felsberg.

Durch jede Brechung des Lichtes wird eine Farbenerscheinung, die Farbenzerstreuung, bewirkt, unter welcher man die Zerlegung des weissen Sonnenlichtes in einfache, verschiedenfarbige Lichtgattungen versteht. Das dreiseitige Prisma giebt uns den deutlichsten Begriff von diesen Erscheinungen und leitete Newton seine Fundamentalversuche über Farben daraus ab. Das weisse Licht ist nicht einfach, sondern eine Mischung verschiedenfarbiger Lichtgattungen, sodass jeder Sonnenstrahl aus verschiedenen Lichtstrahlen, deren Brechungsvermögen verschieden ist, besteht. Die rothen Strahlen werden am schwächsten und die violetten am stärksten gebrochen. Vereinigen sich solche farbige Strahlen in demselben Verhältnisse wie sie im Sonnenlicht vorkommen, so bringen sie die Empfindung des weissen Lichtes hervor. Lässt man im Gegentheil zwei oder mehre farbige Strahlen mittelst einer Glaslinse, welche durch einen, mit parallelen Oeffnungen versehenen Schirm bedeckt ist, auffallen und sich nach der Brechung vereinigen, so treten Mittelfarben auf.

Digitized by Google

Vergleicht man die Wirkungen der einzelnen farbigen Strahlen auf Jodsilber in der Camera, so findet man, dass gelbe und rothe Strahlen sehr langsam einwirken. Ist jedoch eine gewisse Wirkung von anderen Strahlen schon hervorgerufen oder soll eine bereits angefangene Wirkung irgend eines anderen farbigen Strahls durch diese fortgesetzt werden, so wirken sie weit schneller als jene. Durch Versuche ist festgestellt worden, dass man jede Lichteinwirkung, ohne Ausnahme, durch alle Strahlen erzeugen kann, nur dass die minder brechbaren Strahlen mit der Länge der Zeit erst das bewirken, was die brechbarsten in kurzer Zeit hervorrufen. Setzt man z. B. Chlorsilber unter rothen Gläsern den Sonnenstrahlen aus, so wird es, wenn auch langsam, dennoch mit der Zeit geschwärzt. Die Wirkungen des Lichtes mit den Wirkungen der Wärme zu identificiren ist jetzt nicht mehr möglich, denn gerade in demjenigen Theil des Sonnenspectrum's, wo die Wärme am stärksten ist, in der Nähe des Roths, ist die Wirkung des Lichtes auf Silberjodid, ja man kann wohl sagen auf alle Körper am schwächsten. Die Wärme verbreitet sich nach allen Seiten, sowohl nach aussen als innerhalb der Substanz, in welcher sie erzeugt wird, aus. Das Licht hat diese Eigenschaft nicht, welches aus den scharfen Grenzen der Lichtbilder, aber besonders aus speciell angestellten Versuchen, welche die Empfindlichkeit des Lichtes auf Silberjodid darthun, hervorgeht. Man fand, dass Silberjodidplatten, welche mehr als einmal dem Licht ausgesetzt wurden, immer noch lichtempfindlich waren, weil die Sonnenstrahlen die dünnere Jodsilberschicht selbst nach mehrmaligem Beleuchten noch nicht durchdrungen hatten. Die Wärme wirkt in einer und derselben Art und steigert bei fortgesetzter Einwirkung nur die Ausdehnung, den Effect, das Licht hingegen wirkt nicht einförmig, sondern durchläuft Phasen, welche man am Silberjodid erkennen kann. Man erhält in der Camera obscura zuerst ein negatives Bild, welches bei fortgesetzter Einwirkung des Lichtes sein Ende nicht erreicht, indem bei langer Beleuchtung das positive Bild wieder in ein negatives übergeht u. s. w., welches darauf beruht, dass das Licht das

Digitized by Google

Silberjodid färbt und wieder entfärbt. Die Wärme giebt hingegen dem Jodid ein milchweisses Ansehen, einerlei ob es vorher gelblich weiss oder geschwärzt war. Diese Erscheinung lässt sich dadurch erklären, dass die Wärme Jod austreibt, an dessen Stelle Sauerstoff eintritt.

Wie nun das Licht auf das Jodsilber in der Camera einwirkt, darüber sind die Meinungen verschieden, obgleich man sich bemühte, die Veränderungen auf physikalischem und chemischem Wege zu erklären. Beide Theorien haben viel für sich, lassen aber dennoch Fragen offen, welche noch zu beantworten sind. Wollte man annehmen, dass das Jodsilber, wie es in der Photographie angewandt wird, keine chemische Zersetzung erleide, wenn es sich auch bei längerer Einwirkung des Lichtes grünlich gelb und zuletzt wieder schwärzlich färbt, so müssen die Wirkungen des Lichtes rein physikalischer Natur sein. Reibt man dagegen eine Silberjodidplatte, wie sie der Photograph anwendet, ab und setzt sie von neuem dem Sonnenlicht aus, so tritt nach kurzer Zeit dieselbe Färbung ein und lassen sich diese Beobachtungen so lange fortsetzen, bis alle Jodsilberschicht abgerieben ist. Aus diesen Thatsachen geht hervor, dass der Lichteindruck nur auf die äusserste Fläche der Platte stattfindet, welche dadurch eine mechanische Oberflächenveränderung durch das Licht annimmt und gewisse Stellen der Platte fähiger macht, Quecksilberdämpfe, besser als andere zu verdichten. —

Die vom Neapolitaner Porta 1558 entdeckte Camera obscura, welche anfangs zu perspectivischen Aufnahmen von Landschaften gebraucht wurde, wandten Niepce und Daguerre 1838 zuerst an, Bilder zu fixiren, obgleich Darz, Scheele, Wedgewood es für unmöglich fanden, darin das Bild des Spiegels festzuhalten. Daguerre wandte zuerst die Silberverbindungen zur Darstellung der Lichtbilder und als dessen Fixirmittel unterschwefligsaures Natron an. Talbot führte die Papiermethode ein und Niepce de St. Victor wandte zuerst die Glasplatte zur Darstellung der Negativbilder an, verbesserte das ganze Verfahren und drückte dadurch die Expositionszeit auf ein Minimum herab.

Digitized by Google

Es ist schon lange bekannt, dass Silberverbindungen leicht reduzirbar sind und durch Sonnenlicht verändert werden. Die Empfindlichkeit der verschiedenen Silbersalze weicht aber so von einander ab, dass man erst durch Versuche feststellen musste, welche Silberverbindungen am schnellsten Lichteindrücke aufnehmen. (Polyt. Centralb. 1843 Nr. 2.).

Ehe ich den Irrthum bespreche, dass Silberjodid durch Licht geschwärzt und wieder entfärbt werden soll, wie oben angegeben, muss ich etwas specieller die Methode ins Auge fassen, welche die Photographen anwenden, um die collodionirte Jodsilberschicht zu erhalten. Sie lösen Jodkalium in Collodium auf, überziehen hiermit die Glasplatte und tauchen dieselbe noch feucht in eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, welchem vorher einige Tropfen Eisessig zugesetzt waren. Es tritt hierbei eine Umsetzung, unter Bildung von Silberjodid und salpetersaurem Kali ein. Letzteres bleibt mit dem übeschüssigen salpetersauren Silberoxyd auf der Platte haften, indem es nicht weiter abgewaschen wird. Der Salpeter soll nach Blanquart, Everard und Martin sich ganz indifferent verhalten und keine nachtheiligen Folgen hervorrufen, das aber noch unzersetzte salpetersaure Silberoxyd muss als Hauptbedingung des Lichteindrucks, wie ich darthun werde, betrachtet werden.

Da man anfangs glaubte, man arbeite mit chemisch reinem Silberjodid, so sprach man, Silberjodid werde von den Lichtstrahlen geschwärzt. Dieses ist jedoch, wie Schnauss zuerst bewiess, keineswegs der Fall, denn ein, mit reinem Jodsilber imprägnirtes Papier, welches in Wasser gelegen hatte, also von allen löslichen Salzen befreit war, hatte selbst nach 1000 Secunden noch keinen Lichteindruck aufgenommen und war selbst nach mehrstündiger Einwirkung von Gallussäure keine Schwärzung und kein Hervortreten irgend eines Bildes wahrzunehmen.

Setzt man ein mit salpetersaurem Silberoxyd getränktes Papier im feuchten Zustande in der Camera dem Licht aus, so ist zwar nach 1000 Secunden kein Lichteindruck wahrzu-

Digitized by Google

nehmen, aber mit Gallussäure fixirt tritt eine allgemeine Zersetzung des Silbernitrats und eine Schwärzung ein.

Eine mit salpetersaurer Silberoxydlösung getränkte Collodiumschicht, der circa 2 Theile Eisessig zugesetzt waren, zeigte dasselbe Verhalten wie reines Jodsilber und ein, mit reinem Silberjodid getränktes und nach dem Trocknen mit einer salpeters. Silberlösung überstrichenes Papier, zeigte zwar nach dem Beleuchten in der Camera kein Bild und keine Farbenveränderung, aber mit Gallussäure, der einige Tropfen Eisessig vorher zugesetzt waren, behandelt, trat ein scharfes negatives Bild hervor. Eisessig soll den Reductionsprozess auf die, durch das Licht betroffenen Stellen beschränken — da im anderen Falle eine totale Schwärzung des Papieres eintritt. (Arch. d. Pharm. B. 74 p. 1 — 11.).

Schnauss folgerte hieraus, dass eine für sich oder mit Eisessig versetzte reine Jodsilberschicht keine so empfindliche Substanz für das Licht abgebe, als eben die Vereinigung des Silberjodid's mit dem salpetersauren Silberoxyd; dass diese beiden Salze chemisch gebunden sind, kann man nicht annehmen, da sich Silberjodid nur wenig in salpetersaurem Silberoxyd löst. Schnauss behauptete, das Licht müsse zuerst eine Schicht salpeters. Silberoxyd's in Wasser durchdringen, ehe es zum Silberjodid gelange, um molekularisch so anziehend zu wirken, dass das durch das Licht aus dem salpeters. Silberoxyd reducirte Silber sich auf den vom Licht getroffenen Stellen des Silberjodid's niederschlage.

Chlorsilber wird durch das Licht dunkel gefärbt und nimmt mit Chlorwasser behandelt, durch Aufnahme von Chlor seine weisse Farbe wieder an. Chemisch reines Jodsilber, also frei von allem Silbernitrat, erleidet selbst bei längerer Einwirkung des Lichtes keine Farbenveränderung, sondern bleibt nach wie vorher gelb. Wird es aber erwärmt, so färbt es sich dunkel und geht beim Erkalten in seine ursprüngliche gelbe Farbe zurück. Wollte man nun mit Schnauss annehmen, das Licht bewirke eine chemische Veränderung des Silbernitrat's allein und es fände nur eine Ablagerung des reducirten metallischen Silbers an den beleuchteten Stel-

Digitized by Google

len statt, ohne dass eine Reduction sich auf das Silberjodid erstrecke, so müsste unbedingt, ehe Gallussäure oder andere Fixirmittel angewandt würden, das Bild nach der Beleuchtung hervortreten, weil Silberoxyd, Silberoxydul oder feinzertheiltes metallisches Silber viel dunkler sind, als Silberjodid. Diese Ansicht ist jedoch keinesweges richtig; kann man auch keinen Unterschied der belichteten und nicht belichteten Stellen des Silberjodid's erkennen, so tritt doch nach der Fixirung, nach Anwendung von Gallussäure und Cyankalium ein Bild hervor. Das Jodsilber muss also doch eine Veränderung erlitten haben, um das auf seiner Oberfläche reduc. salpetersaur. Silberoxyd aufnehmen zu können. Dass die dunklen Partien wirklich durch metallisches Silber gebildet sind, ist bewiesen, weil durch Reiben sofort ein polirter Spiegel entsteht. Was nun die Ursache des verschiedenen Verhaltens der vom Licht getroffenen und der nicht beleuchteten Stellen ist, wollen wir etwas näher betrachten. Nach Dumas ist die Jodsilberschicht so unendlich fein, die Lichteinwirkung beschränkt sich nur auf dessen äusserste Oberfläche, so dass nur eine mechanische und keine chemische Oberflächenveränderung durch das Licht hervorgerufen sein kann, welche gewisse Stellen fähiger macht Quecksilberdämpfe zu condensiren. Das Hervorrufen der Bilder durch Cyankalium und Gallussäure nach Hunt und Talbot ist aber dessen ungeachtet auf einer Reduction des Silberoxyd's begründet, also auf einen chemischen Process, zu dessen Einleitung das Licht gewisse Stellen fähiger macht als andere. Die bis jetzt angewandten Fixirmittel des latenten Bildes, bei Anwendung der verschiedenen Silbersalze verhalten sich aus diesem Grund auch nicht gleich. Es sind die Cyanverbindungen des Silbers weniger lichtempfindlich als Brom- und Chlorsilber und diese wieder weniger als Jodsilber, wenn Gallussäure zum Hervorrufen genommen wird. Werden Quecksilberdämpfe zum Fixiren angewandt, so ist die Reihenfolge der Silbersalze wieder verschieden, eben weil die Wirkung hier keine chemische, wie beim Gebrauch der Gallussäure ist, sondern eine rein mechanische sein muss. Bei jedem Verfahren kommt es aber darauf

Digitized by Google

an, mit Leichtigkeit den Lichteindruck aufzunehmen und ganz besonders auf die Leichtigkeit, mit welcher nachher an den afficirten Stellen die Reduction stattfindet.

Aus den verschiedenen Ansichten kann man jetzt zwei Erklärungen begründen, wovon die eine die Wirkung des Lichtes aus physikalischen Ursachen und die andere aus chemischen Wirkungen ableitet. Beide Theorien, in wiefern die vom Licht getroffenen und die nicht beleuchteten Stellen sich verhalten, haben ihre Anhänger.

Hat man eine reine Jodsilberplatte, frei von allen Silbernitrat in der Camera dem Licht ausgesetzt und so ein latentes Bild aufgenommen, so verschwindet der empfangene Lichteindruck, wenn er auch, ohne Fixirmittel anzuwenden, nicht sichtbar war, wenn die Platte einige Zeit im Dunklen aufbewahrt wird. Alle angewandten und bekannten Hervorrufungsmittel können nach einiger Zeit kein Bild mehr fixiren, aber die Platte ist wieder fähig, wenn sie zum 2. Male dem Licht ausgesetzt wird, einen Lichteindruck aufzunehmen, der wie der erstere auch nach einiger Zeit im Dunklen wieder verschwindet. Kann man auch nach der Exposition einer reinen Jodsilberplatte keinen Unterschied der beleuchteten und nicht beleuchteten Stellen, weder durch das Mikroskop, noch durch Lösungsmittel, noch durch andere chemische Reagentien wahrnehmen, auch selbst dann nicht, wenn die reine Jodsilberschicht unter einem Negativ und nicht in der Camera den directen Sonnenstrahlen ausgesetzt wurde, so glaubte man dennoch die Wirkung in der molekularen Umlagerung, wodurch eigenthümliche Erscheinungen der Oberflächenanziehung bewirkt wurde, zu finden und sagte, das Licht wirke in der Weise auf Jodsilber ein, dass es im Stande sei, fein zertheiltes Silber auf seine Theilchen niederzuschlagen und festzuhalten. Diese Fähigkeit ist begrenzt und kann nach einiger Zeit der active Zustand des Silberjodid's wieder in den der nicht beleuchteten Stellen übergehen.

Moser, welcher die Wirkungen des Lichtes studirte, nahm ausser den oben erwähnten farbigen Strahlen noch eine besondere Art von Lichtstrahlen an, welche er die unsicht-

Digitized by Google

baren nannte. Sie fehlen im Tageslichte, werden aber von allen Körpern ausgestrahlt, unser Auge ist aber für ihre Schwingungen so unempfindlich, dass sie unsichtbar bleiben. Diese unsichtbaren Lichtstrahlen hält Moser für die brechbarsten und sind demnach, da sie alle Wirkungen der übrigen Strahlen im höheren Grade theilen, fähig, Lichteindrücke aufzunehmen, resp. von anderen Strahlen angefangene Wirkungen fortzusetzen. Wie Moser an seinen Thaubildern diese Erscheinung wahrnahm, indem durch die unsichtbaren Strahlen die Berührungspunkte zweier Körper durch Quecksilber oder andere Dämpfe sichtbar gemacht werden konnten, so glaubte man, treten auch unter gewissen Umständen die Stellen des Jodsilbers, welche beleuchtet sind, hervor. (Archiv d. Pharm. B. 34 p. 145).

Alle diese Theorien über die Wirkungen des Lichtes auf Jodsilber beruhen aber immer mehr auf Hypothesen als auf Thatsachen, und wenn wir selbst die sinnreichste Theorie des Amerikaners Lea betrachten, welcher physikalisch die Wirkungen erklären wollte, so stossen wir dennoch auf räthselhafte Erscheinungen. Bekanntlich wird ein erhitzter Körper durch die Wärme in Schwingungen gebracht und nehmen diese Schwingungen in dem Maasse zu und in dem Maasse ab, je nachdem Wärme aufgenommen oder an die Umgebung abgegeben wird. Beim Licht nahm Lea eine ähnliche Wirkung an; wird nach ihm, chemisch reines Silberjodid vom Licht getroffen, so werden die Aetherschwingungen, durch welche das Licht erzeugt wird, auf das Silberjodid übergetragen und dieses wird selbst im Dunkeln so zu schwingen fortfahren, wie die starken brechbaren Strahlen schwingen, also wie die, welche jenseits des sichtbaren Spectrum's liegen, oder wie solche, welche nur eine schwache lichtgebende Kraft haben, sodass keine Phosphorescenz wahrzunehmen ist. Giebt man diesen Strahlen eine chemische Kraft, wodurch sie eine ganze Reihe von Bewegungserscheinungen in chemischen Verbindungen, hier im Silberjodid, durch ihre Schwingungen hervorrufen, so muss das schwingende Jodsilber im Dunklen mit einer Substanz zusammengebracht, welche leicht empfindlich

Digitized by Google

ist, so lange dieses chemische Nachleuchten anhält, auf diese eine Zersetzung ausüben. Die Schwingungen des Silberjodid's können natürlich nur auf der beleuchteten Stelle auftreten, Silber ausscheiden und so ein latentes negatives Bild hervorrufen. Aehnlich wie die Schwingungen eines erhitzten und wieder sich abkühlenden Gegenstandes immer schwächer werden und zuletzt aufhören, so verhalten sich auch die Schwingungen des Lichtes an den beleuchteten Stellen des Silberjodid's und es kann, wie dort eine neue Erhitzung den Gegenstand in Schwingungen setzt, auch hier die Silberplatte von neuem beleuchtet werden, um ein latentes Bild wieder aufzunehmen.

So einfach und geistreich diese Theorie ist, so kann sie doch in dieser Weise in der Photographie keine Anwendung finden, sondern es sprechen die chemischen Wirkungen des Lichtes auf unreines Jodsilber mit. Das auf der Collodiumschicht verbreitete Jodsilber, welches wie oben angegeben dargestellt wird, enthält, ehe es dem Licht exponirt wird, salpetersaures Kali, besonders aber anhängendes salpetersaures Silberoxyd.

Reibt man Silbernitrat mit Jod zusammen und setzt das Gemenge dem Licht aus, so tritt eine Zersetzung ein, es bilden sich Jodsilber und jodsaures Silberoxyd und Salpetersäure wird frei. Den Process kann man sich folgendermassen erklären.

$$6\left(\begin{matrix}NO^2\\Ag\end{matrix}\Big\}O\right)+6J+3\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}O\right)=\begin{matrix}JO^2\\Ag\end{matrix}\Big\}O+5\begin{matrix}Ag\\J\end{matrix}\Big\}+6\left(\begin{matrix}NO^2\\H\end{matrix}\Big\}O\right).$$

Da nun auf der collodionirten Silberjodidschicht überschüssiges Silbernitrat ist, so stellte Reissig in Darmstadt zuerst Versuche an, wie die Wirkungen des Lichtes auf Silberjodid bei Gegenwart von salpetersaurem Silberoxyd sei. Er fand, dass das ursprünlich gelbe Jodid sich dunkel färbte, dass Bläschen entstanden, welche sich als Sauerstoff erwiesen und dass eine Zersetzung der beiden Silbersalze unter Bildung von Silberjodür und Freiwerden von Salpetersäure und Sauerstoff eingetreten war.

Digitized by Google

$$\left.\begin{matrix}Ag^2\\ J^2\end{matrix}\right\} + 2\left(\left.\begin{matrix}NO^2\\ Ag\end{matrix}\right\}O\right) + \left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}O = 2\left.\begin{matrix}Ag^2\\ J\end{matrix}\right\} + 2\left(\left.\begin{matrix}NO^2\\ H\end{matrix}\right\}O\right) + O$$

Ja man kann selbst annehmen, dass die chemische und nicht molekularische Veränderung noch weiter fortschreitet und sich jodsaures Silberoxyd bildet.

$$7\left.\begin{matrix}Ag\\ J\end{matrix}\right\} + 6\left(\left.\begin{matrix}NO^2\\ Ag\end{matrix}\right\}O\right) + 3\left(\left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}O\right) = 6\left(\left.\begin{matrix}Ag^2\\ J\end{matrix}\right\}\right)$$
$$+ \left.\begin{matrix}JO^2\\ Ag\end{matrix}\right\}O + 6\left(\left.\begin{matrix}NO^2\\ H\end{matrix}\right\}O\right).$$

Ob nun dieses entstandene jodsaure Silberoxyd bei Einwirkung des Lichtes in Betracht kommt, muss dahin gestellt bleiben, aber soviel ist bekannt, dass das entstandene Silberjodür sehr zersetzbar, folglich auch sehr lichtempfindlich ist. Das Licht unterstützt also eine chemische Veränderung des Silberjodid zu Silberjodür, welches sich zu Lösungsmitteln ganz anders verhält als das unbelichtete Silberjodid. Dass nun wirklich eine Reduction des Silberjodids bei Gegenwart von Silbernitrat stattfindet, geht daraus hervor, dass eine dem Lichte ausgesetzte Silberjodidplatte, mit Jodwasser übergossen, kein Bild mehr entwickeln lässt, weil eben das Jodür durch Aufnahme von Jod wieder in Jodid übergegangen ist. Wird im anderen Falle eine reine Jodsilberschicht in der Camera obscura dem Lichte ausgesetzt, so kann man, trotzdem die Platte mit Jodwasser gewaschen wird, das Bild hervorheben, indem die Veränderung hier nicht chemisch, sondern molekularisch stattgefunden hat. Denn wäre dieser Lichteindruck ein chemischer, so müsste derselbe dauernd und nachweisbar sein. (Buchner's Gäa 5. Jg. 4 H. p. 234.).

Man erhält also ein negatives Bild und es kann die dabei freiwerdende Salpetersäure an den beleuchteten Stellen, wie ausserhalb derselben, durch Reaction nachgewiesen werden, da sie sich auf der noch feuchten Platte durch Diffusion ausbreiten muss. War die Beleuchtung kurz, so entsteht ein entwickeltes latentes Bild, welches nicht mit der Zeit verloren geht, sondern sich nach tagelangem Aufbewahren noch durch Fixirmittel hervorrufen lässt.

Digitized by Google

Wenn man jedoch die Frage aufwirft, warum entsteht denn nach der Beleuchtung kein direct sichtbares negatives Bild, so sollte die chemische Theorie auch wieder schwankend werden. Wird, wie oben angegeben, aus Silberjodid Silberjodür gebildet, so müsste doch unbedingt, da letzteres sich auffallend vom ersteren unterscheidet, der Lichteindruck hervortreten, ohne dass Fixirmittel angewandt wurden. Dessen ungeachtet ist bei einer kurzen Beleuchtung kein Unterschied zwischen Silberjodid u. Silberjodür zu erkennen, bei längerer Einwirkung des Lichtes aber tritt, ohne Anwendung von Hervorrufungsmitteln, ein Unterschied zwischen den beleuchteten und nicht beleuchteten Stellen, also des Silberjodid's und des Silberjodür's hervor. Dieses Verhalten ist wie folgt zu erklären. Das bei Bildung des Silberjodürs freiwerdende Jod wirkt auf das vorhandene Silbernitrat wieder ein, um von neuem Jodsilber zu bilden. Dieses lagert sich auf das entstandene Silberjodür molekularisch ab und bedeckt dessen schwärzliche Färbung, so dass sie nicht gleich wahrgenommen werden kann. Bei längerer Beleuchtung ist jedoch der Process, welcher sich auf das vorhandene Silbernitrat so lange fortsetzen wird, als welches da ist, beendet. Das zuletzt entstandene Silberjodür kann nicht mehr von Silberjodid umlagert sein, indem sich das zuletzt anwesende Silberjodid unter Freiwerden von Jod zu Silberjodür reducirte. Das bei der Beleuchtung entstandene Silberjodür ist ausserordentlich fein zertheilt, desshalb die zartesten Schattirungen.

Wie nun das latente Bild bei kurzer Beleuchtung entstanden, durch Fixirmittel sichtbar gemacht und Silber ausgeschieden wird, so scheidet sich dieses an den beleuchteten Stellen ab und macht diese undurchsichtig. Ob nun das Silberjodür durch die Reductionsmittel zersetzt wird und dessen Silber metallisch an den beleuchteten Stellen abgelagert wird, oder ob das durch die Beleuchtung entstandene Silberjodür nur molekularisch auf das, aus dem Silbernitrat, reducirte Silber anziehend wirkt und so die Licht- und Schattenseiten bis ins Feinste ausprägt, kann nicht mit Bestimmtheit gesagt werden. Merkwürdig bleibt es immer,

Digitized by Google

warum das Silber sich nur an den beleuchteten und nicht an den unbeleuchteten Stellen abscheidet, selbst wenn man annehmen wollte, dass das oben erwähnte jodsaure Silberoxyd durch sein crystallinisches Gefüge auf das reducirte Silber anziehend einwirke, wie wir es bei dem Niederschlag von phosphors. Magnesia an geriebenen Glasstellen finden. —

Die Behandlung des negativen Bildes und die Wirkung der weiteren chemischen Reagentien lassen sich besser erklären. Das durch das Licht unverändert gebliebene Silberjodid wird durch Lösungen von Cyankalium, Gallussäure oder schwefelsaurem Eisenoxydul (sämmtlich Reductionsmittel) entfernt, so dass das vom Licht reducirte und festgehaltene Silber auf der Collodiumschicht hervortreten kann und das Bild in scharfen Grenzen sichtbar wird.

Zur Uebertragung des negativen Bildes wird Papier, welches mit einer Eiweissschicht überzogen wird und Albuminpapier genannt wird, genommen. Dasselbe ist dadurch lichtempfindlich gemacht, dass es in eine Salmiaklösung getaucht und nach dem Trocknen im Dunkeln in ein Silberbad gelegt wird. Das entstandene Chlorsilber und Silberalbuminat macht das Papier so empfindlich, dass ein Negativ darauf gepresst und dem Licht ausgesetzt, je nachdem es kürzere oder längere Zeit beleuchtet wird, ein scharfes positives Bild giebt. Das vom Licht nicht getroffene Chlorsilber wird unverändert durch unterschwefligsaures Natron ausgewaschen und entfernt, damit ein Nachdunkeln nicht stattfinden kann.

Zur Erhöhung der Farben des positiven Bildes wendet man das Goldbad an, wo sich metallisches Gold fein zertheilt auf die beleuchteten Stellen ablagert und dadurch den Ton kräftiger hervortreten lässt.

Beiträge zur Kenntniss der Silbersalze.

Von Dr. C. Stürenburg, aus Esens;
Photograph und Mitglied des chemisch-pharmaceutischen Instituts zu Jena.

Wenn man in einer ziemlich concentrirten Lösung von Silbernitrat Jodsilber auflöst, so bilden sich in der Flüssigkeit

Digitized by Google

zwei Salze, welche durch einen verschieden grossen Gehalt an Jodsilber von einander unterschieden sind. Das eine, schon seit längerer Zeit gekannte und zuerst von Schnauss untersuchte Salz ist nach der Formel $2AgNO^6 + AgJ$ zusammengesetzt und krystallisirt aus der kochend bereiteten Lösung von Jodsilber in Silbernitrat beim Erkalten in Nadeln, welche sich am Lichte sehr rasch schwärzen und zersetzen. Das zweite Salz bildet sich, wenn die Lösung von Silbernitrat vollständig mit Jodsilber gesättigt wird. Es krystallisirt dann beim Erkalten der Lösung ein Salz aus, welches nach der Formel: $AgNO^6 + AgJ$ zusammengesetzt ist. —

Wasser enthalten diese Salze nicht. Sie werden durch Wasser sehr leicht und vollständig in Jodsilber und Silbernitrat zersetzt. Gegen Reagentien zeigen sie unter Ausscheidung von Jodsilber dasselbe Verhalten, wie Silbernitrat und andere lösliche Silbersalze. Es wurde dieses letztere Salz einer Analyse unterzogen.

Das Jodsilber wurde durch Behandlung des Salzes mit viel Wasser, dem etwas Salpetersäure zugesetzt war, ausgefällt, auf gewogenem Filter gesammelt, ausgewaschen und getrocknet bis zum constanten Gewicht.

0,4768 Grm. des Salzes gaben 0,2766 Grm. AgJ = 58,01 %.
und 0,6602 „ „ „ „ 0,3837 „ AgJ = 58,12 „

Mittel = 58,11 %.
berechnet 58,02 „

Im Filtrate wurde das Silber auf bekannte Weise als Chlorsilber bestimmt.

0,4768 Grm. d. Salz. gab. 0,1673 Grm. AgCl = 0,1350 Grm. AgO = 28,35 %.
u. 0,6602 Grm. d. Salz. gab. 0,2315 Grm. AgCl = 0,1871 Grm. AgO = 28,34 %.

Mittel = 28,34 %.
berechnet 28,64 „

Die Salpetersäure wurde aus dem Salze durch Zersetzung mit Schwefelsäure freigemacht, abdestillirt, und in Barytwasser aufgefangen. Nach Entfernung des überschüssigen

Digitized by Google

Baryt's. durch Kohlensäure wurde das Gewicht des salpetersauren Baryt's bestimmt und daraus die Salpetersäure durch Rechnung gefunden.

0,4415 Grm. d. Salz. gab. 0,1420 Grm. $BaNO^6$ = 0,0587 Gr. NO^5 = 13,31 %.
u. 0,5275 Grm. d. Salz. gab. 0,1680 Grm. $BaNO^6$ = 0,0695 Gr. NO^5 = 13,19 %.

Mittel = 13,25 %.
berechnet 13,34 „

Aus diesen Zahlen ergiebt sich die Formel

$$AgNO^6 + AgJ.$$

Die Formel für dieses Salz muss aber verdoppelt werden, weil, wie wir später sehen werden, Tripelsalze existiren, welche nach dem Vielfachen dieses Doppelsalzes zusammengesetzt sind. Sie ist daher: $2\,AgNO^6 + 2\,AgJ$.

Wird dieses Salz mit einer concentrirten Lösung von Silbernitrat behandelt, so löst es sich auf, wird aber zugleich zersetzt, indem es in das Salz von der Formel $2\,AgNO^6 + AgJ$ übergeht. Dieses Salz kann aus der Lösung durch Fällung mit Alkohol als feinkrystallinischer Niederschlag erhalten werden.

Wird das Salz $2\,AgNO^6 + 2\,AgJ$ mit Wasser behandelt, so scheidet sich das Jodsilber aus; kocht man dann die Lösung, so wird ein Theil des Jodsilbers wieder aufgelöst, während der Rest ungelöst bleibt. In der Flüssigkeit ist dann nur die Verbindung $2\,AgNO^6 + AgJ$ enthalten. Diese beiden Doppelsalze können sich nun mit anderen salpetersauren Salzen zu Tripelsalzen chemisch verbinden.

Löst man nemlich in einer concentrirten Lösung von Silbernitrat Jodblei auf, so bildet sich in Folge der grösseren Affinität des Jodes zum Silber, als des Bleies zum Jod, Jodsilber und salpetersaures Bleioxyd. Das Jodsilber löst sich in der Silberlösung auf, gleichzeitig aber verbindet sich ein Theil des salpetersauren Bleioxydes mit dem entstandenen Doppelsalze zu einer krystallisirbaren Verbindung.

Digitized by Google

Vom Blei sind mir bis jetzt zwei solcher Verbindungen bekannt geworden, welche sich beide neben einander bilden, wenn Jodblei in einer Lösung von Silbernitrat aufgelöst wird. Das Vorherrschen des einen oder des anderen Salzes ist abhängig von der Concentration der Flüssigkeit und von dem Sättigungsgrade mit Jodblei. Die beiden Salze haben die Formel:

$$(4\,AgNO^6 + 2\,AgJ) + PbNO^6 \text{ und}$$
$$(4\,AgNO^6 + 4\,AgJ) + 4\,PbNO^6.$$

Das erstere Salz stellt man am einfachsten dar durch unvollständige Sättigung einer kochenden Lösung von Silbernitrat mit Jodblei. Aus der heiss filtrirten Lösung scheiden sich beim Erkalten wohlausgebildete, farblose Säulen des tetragonalen Systems von der Formel ∞ P, P aus. Diese werden durch Wasser in derselben Weise zersetzt, wie das Salz $2\,AgNO^6 + AgJ$. Es scheidet sich Jodsilber aus, und in die Lösung geht Silbernitrat und Bleinitrat.

Mit Beibehaltung der früher angewendeten Methoden wurde die Analyse ausgeführt. Das Bleioxyd wurde als schwefelsaures Bleioxyd auf bekannte Weise bestimmt.

0,5910 Grm. d. Salzes gaben 0,2133 Grm. AgJ = 36,091 %.
u. 0,4815 „ „ „ „ 0,1737 Grm. AgJ = 35,850 „

Mittel = 35,970 %.
berechnet 35,741 „

0,5910 Grm. d. Salz. gab. = 0,2570 Grm. AgCl = 0,2076 Gr. AgO = 35,143 %.
u. 0,4815 Grm. d. Salz. gab. = 0,2090 Grm. AgCl = 0,1690 Gr. AgO = 35,151 %.

Mittel = 35,147 %.
berechnet 35,285 „

0,5910 Grm. d. Salz. gab. = 0,0660 Grm. $PbSO^4$ = 0,0485 Gr. PbO = 8,637 %.
u. 0,4815 Grm. d. Salz. gab. = 0,0537 Grm. $PbSO^4$ = 0,0395 Gr. PbO = 8,209 %.

Mittel = 8,423 %.
berechnet 8,441 „

Digitized by Google

0,4664 Grm. d. Salz. gab. 0,2316 Grm. $BaNO^6$ = 0,0958 Gr. NO^5 = 20,551 %.

u. 0,4225 Grm. d. Salz. gab. 0,2070 Grm. $BaNO^6$ = 0,0859 Gr. NO^5 = 20,270 %.

Mittel = 20,410 %.

berechnet 20,533 „

Aus diesen Zahlen ergiebt sich die Formel

$$(4\,AgNO^6 + 2\,AgJ) + PbNO^6.$$

Dieses Salz kann durch fortgesetztes Kochen mit Jodblei zwar vollständig in das zweite, nach der Formel $(4\,AgNO^6 + AgJ) + 4\,PbNO^6$ übergeführt werden; allein krystallisirt kann das Salz auf diese Weise nicht rein erhalten werden. Versucht man nemlich, die Lösung von Silbernitrat in so hohem Grade mit Jodblei zu sättigen, dass das zweite Salz von der Formel $(4\,AgNO^6 + 4\,AgJ) + 4\,PbNO^6$ entsteht, so wird die Flüssigkeit so reich an Bleinitrat, und so concentrirt, dass sich sofort beim Erkalten neben dem Tripelsalze auch Bleinitrat und Silbernitrat ausscheidet, welche beiden Salze durch Waschen mit Alkohol nicht vollständig ohne Zersetzung des Tripelsalzes zu entfernen sind.

Zur Reindarstellung dieses zweiten Salzes muss desshalb ein anderer Weg eingeschlagen werden. Während die oben beschriebenen Doppelsalze aus Jodsilber und Silbernitrat in Alkohol unlöslich sind, so besitzen diese Tripelsalze ein verschiedenes Löslichkeitsverhältniss zu absolutem Alkohol. Das Salz $(4\,AgNO^6 + 2\,AgJ) + PbNO^6$ ist sehr schwer löslich, während das Salz $(4AgNO^6 + 4\,AgJ + 4\,PbNO^6$ in absolutem Alkohol leichter löslich ist. Dieses Verhalten gegen absoluten Alkohol kann man zur Trennung und Reindarstellung beider Salze benutzen. Versetzt man nemlich die Lösung, welche beide Salze enthält, mit Alkohol, so fällt ein farbloser, krystallinischer Niederschlag, welcher vorwiegend aus dem ersten, bleiärmeren Salze besteht. In der Flüssigkeit befindet sich nur noch das bleireichere Salz. Lässt man nun die Flüssigkeit ruhig stehen, so krystallisirt allmälig dieses Salz in sehr schönen, wohlausgebildeten Prismen des hexagonalen Systemes von der Formel ∞ P, P aus.

Digitized by Google

Mit Beibehaltung der früher angewendeten analytischen Methoden wurde das Salz, nachdem eine Vorprüfung die Abwesenheit von chemisch gebundenem Wasser ergeben hatte, einer Analyse unterzogen.

0,7293 Grm. des Salzes gaben 0,3019 Grm. AgJ = 41,40 %.
u. 0,4630 „ „ „ „ 0,1912 „ „ = 41,31 „

Mittel = 41,35 %.
berechnet 41,22 „

0,7293 Grm. d. Salz. gab. 0,1824 Grm. AgCl = 0,1475 Grm. AgO = 20,23 %.
u. 0,4630 Grm. d. Salz. gab. 0,1162 Grm. AgCl = 0,0939 Grm. AgO = 20,29 %.

Mittel = 20,26 %.
berechnet 20,35 „

0,7293 Grm. d. Salz. gab. 0,1923 Grm. $PbSO^4$ = 0,1417 Grm. PbO = 19,39 %.
u. 0,4630 Grm. d. Salz. gab. 0,1225 Grm. $PbSO^4$ = 0,0900 Grm. PbO = 19,46 %.

Mittel = 19,42 %.
berechnet 19,48 „

0,6313 Grm. d. Salz. gab. 0,3090 Grm. $BaNO^6$ = 0,1279 Grm. NO^5 = 18,79 %.
u. 0,5218 Grm. d. Salz. gab. 0,2372 Grm. $BaNO^6$ = 0,0983 Grm. NO^5 = 18,84 %.

Mittel = 18,81 %.
berechnet 18,95 „

Berechnet man aus diesen Zahlen die Formel, so findet man für dieses Salz:

$$(AgNO^6 + AgJ) + PbNO^6.$$

Um aber die Abstammung und die Beziehungen dieses Salzes zu dem bleiärmeren klar durch die Formel auszudrücken, muss man dieselbe vervierfachen. Daher lautet die rationelle Formel:

$$(4\,AgNO^6 + 4\,AgJ) + 4\,PbNO^6.$$

Digitized by Google

Gegen Silbernitrat zeigt dieses Salz ganz dasselbe Verhalten, wie das Salz $AgNO^6 + AgJ$; d. h. es wird zersetzt, und es bildet sich die Verbindung $2\,AgNO^6 + AgJ$. Aus diesem Verhalten gegen Silbernitrat kann man Aufschluss erhalten über die Constitution dieser Tripelsalze. Man kann sie nemlich auffassen als Doppelsalze von zwei Salzen, deren eines nach der Formel $2\,AgNO^6 + AgJ$, das andere nach der Formel $(AgNO^6 + PbNO^6)$ zusammengesetzt ist.

Die Formel für das Salz $(4\,AgNO^6 + 2\,AgJ) + PbNO^6$ würde sonach folgendermassen sich darstellen:

$$\left.\begin{matrix}AgNO^6\\AgNO^6\end{matrix}\right\}AgJ + AgJ\left\{\begin{matrix}AgNO^6\\(AgNO^6 + PbNO^6);\end{matrix}\right.$$

für das Salz $(4\,AgNO^6 + 4\,AgJ) + 4\,PbNO^6$ würde sie lauten:

$$\begin{pmatrix}(AgNO^6 + PbNO^6) + AgJ\\(AgNO^6 + PbNO^6) + AgJ\end{pmatrix} + \begin{pmatrix}AgJ + (AgNO^6 + PbNO^6)\\AgJ + (AgNO^6 + PbNO^6)\end{pmatrix}.$$

Diese Tripelsalze wären somit als Substitutionsproducte anzusehen, und als Abkömmlinge der beiden Doppelsalze

$2\,AgNO^6 + AgJ$ und $2\,AgNO^6 + 2\,AgJ$ zu betrachten.

Durch Substitution *eines* Aequivalentes $AgNO^6$ durch $(AgNO^6 + PbNO^6)$ in dem Doppelsalze

$$\left.\begin{matrix}AgNO^6\\AgNO^6\end{matrix}\right\} + AgJ + AgJ\left\{\begin{matrix}AgNO^6\\AgNO^6\end{matrix}\right.$$

entsteht das Tripelsalz

$$\left.\begin{matrix}AgNO^6\\AgNO^6\end{matrix}\right\} + AgJ + AgJ + \left\{\begin{matrix}AgNO^6\\(AgNO^6 + PbNO^6);\end{matrix}\right.$$

durch Substitution *aller* Aequivalente $AgNO^6$ in dem Doppelsalze

$$\begin{pmatrix}AgNO^6 + AgJ\\AgNO^6 + AgJ\end{pmatrix} + \begin{pmatrix}AgJ + AgNO^6\\AgJ + AgNO^6\end{pmatrix}$$

durch $(AgNO^6 + PbNO^6)$ entsteht das Tripelsalz

$$\begin{pmatrix}(AgNO^6 + PbNO^6) + AgJ\\(AgNO^6 + PbNO^6) + AgJ\end{pmatrix} + \begin{pmatrix}AgJ + (AgNO^6 + PbNO^6)\\AgJ + (AgNO^6 + PbNO^6)\end{pmatrix}.$$

Dieses Doppelsalz $(AgNO^6 + PbNO^6)$ existirt wirklich. Es bildet sich, wenn man eine Lösung von Silbernitrat mit einer Lösung von Bleinitrat mischt, zum Sieden erhitzt, und die concentrirte Lösung im Vacuum erkalten lässt. Es krystallisirt dann ein im hexagonalen Systeme krystallisiren-

Digitized by Google

des Doppelsalz von ($AgNO^6 + PbNO^6$) aus der Flüssigkeit heraus.

Die Analyse ergab:

0,5661 Grm. d. Salz. gab. 0,2429 Grm. AgCl = 0,1964 Grm. AgO = 34,69 %.
u. 0,5820 Grm. d. Salz. gab. 0,2492 Grm. AgCl = 0,2015 Grm. AgO = 34,63 %.

Mittel = 34,66 %.
berechnet 34,59 „

0,5661 Grm. d. Salz. gab. 0,2552 Grm. $PbSO^4$ = 0,1876 Grm. PbO = 33,16 %.
u. 0,5820 Grm. d. Salz. gab. 0,2596 Grm. $PbSO^4$ = 0,1908 Grm. PbO = 32,80 %.

Mittel = 32,98 %.
berechnet 33,10 „

0,7312 Grm. d. Salz. gab. 0,5683 Grm. $BaNO^6$ = 0,2350 Grm. NO^5 = 32,14 %.
u. 0,6921 Grm. d. Salz. gab. 0,5415 Grm. $BaNO^6$ = 0,2239 Grm. NO^5 = 32,36 %.

Mittel = 32,25 %.
berechnet 32,31 „

Die Berechnung nach diesen Zahlen ergiebt die Formel:

$$AgNO^6 + PbNO^6.$$

Vom Quecksilber scheinen ebenfalls solche Salze zu existiren. Wenigstens führte ein auf dieselbe Weise, wie bei den Bleisalzen angestellter Versuch zu einem Salze, welches nach der Formel ($16\,AgNO^6 + 8\,AgJ$) + $HgNO^6$ zusammengesetzt ist.

Ob auch andere, den Bleisalzen analog zusammengesetzte Salze von anderen Metallen existiren, muss weiteren Untersuchungen überlassen bleiben. Jedenfalls spielen diese Salze in der Photographie eine bedeutende Rolle, da sie sehr lichtempfindlich sind, und verdienen schon mit Rücksicht auf diesen Punkt eine weitere Beachtung und Untersuchung.

Digitized by Google

Analyse einiger Salzproben aus Thüringen;

mitgetheilt von Dr. H. Ludwig in Jena.

Vom Herrn Salineninspector B. Piutti in Luisenhall bei Stotternheim wurden mir 1868 fünf Proben Kochsalz zur quantitativen Analyse zugesendet, welche nur mit den Nummern I—V bezeichnet waren. Diese Analyse ist unter meiner Leitung von meinem damaligen Assistenten Herrn Levin Enders ausgeführt worden und habe ich das Resultat am 21. März 1868 Herrn Piutti mitgetheilt.

Im Novemberheft 1869 der thüringischen landwirthschaftlichen Zeitung sind die Verhandlungen des landwirthschaftl. Bezirksvereins zu Weimar in der Ausschusssitzung vom 23. Oct. 1869 abgedruckt, unter denen auch jene 5 Salzanalysen Erwähnung gefunden haben. Erst aus diesem mir zur Correctur gesandten Artikel erfuhr ich, dass jene Salzproben aus folgenden Salinen stammten: I, aus Dürrenberg, II, aus Artern, III, aus Halle, IV, aus Erfurt und V, aus Luisenhall bei Stotternheim.

Von jeder Probe wurde 1 Grm. auf einer Uhrschale, vor Staub geschützt, 120 Stunden lang (von 11—16. März) bei einer durchschnittlichen Tagestemperatur von 11° Cels. der Einwirkung der atmosphärischen Feuchtigkeit überlassen und sodann gewogen. Ferner wurde zur Feststellung des Wassergehaltes je ein Gramm von jeder Probe scharf getrocknet und dann schwach geglüht. Weiterhin wurden je 10 Grm. in Wasser gelöst und die fremden Beimengungen quantitativ festgestellt. Die Proben lösten sich ziemlich klar in Wasser, besser nach Zusatz einiger Tropfen Salzsäure. Alle enthielten geringe Spuren von Eisenoxyd.

Probe I (aus Dürrenberg).

1 Grm. verlor an der Luft 0,003 Grm. = 0,3 Proc. hygroskopische Feuchtigkeit.

1 Grm. liess geglüht 0,953 Grm., daraus 4,7% Glühverlust.

10 Grm. gaben 0,330 Grm. BaO, SO^3 = 0,1133 Grm. SO^3 = 1,133% SO^3.

10 Grm. gaben 0,120 Grm. CaO, CO^2 = 0,672 % CaO; ferner 0,084 Grm. $2MgO, PO^5$ = 0,3027 % MgO.

Probe II (aus Artern).

1 Grm. verlor an der Luft 0,005 Grm. = 0,5 % hygroskopische Feuchtigkeit.

1 Grm. liess geglüht 0,970 Grm. = 3,0 % Glühverlust.

10 Grm. gaben 0,262 Grm. BaO, SO^3 = 0,0899 Grm. SO^3 = 0,899 % SO^3.

10 Grm. gaben 0,078 Grm. CaO, CO^2 = 0,4368 % CaO und 0,072 Grm. $2MgO, PO^5$ = 0,2594 % MgO.

Probe III (aus Halle).

1 Grm. verlor an der Luft 0,005 Grm. = 0,5 % hygroskopische Feuchtigkeit.

1 Grm. verlor beim Glühen 0,046 Grm. = 4,6 Proc. Glühverlust.

10 Grm. gaben 0,222 Grm. BaO, SO^3 = 0,7622 % SO^3.

10 Grm. gaben 0,142 Grm. CaO, CO^2 = 0,7952 % CaO und 0,101 Grm. $2MgO, PO^5$ = 0,364 % MgO.

Probe IV (aus Erfurt).

1 Grm. verlor an der Luft 0,007 Grm. = 0,7 % hygroskopische Feuchtigkeit.

1 Grm. liess geglüht 0,998 Grm. Rückstand, entsprechend 0,002 Grm. = 0,2 % Glühverlust.

10 Grm. gaben 0,377 Grm. BaO, SO^3 = 1,2944 % SO^3.

10 Grm. gaben 0,154 Grm. CaO, CO^2 = 0,8624 % CaO und 0,002 Grm. $2MgO, PO^5$ = 0,0072 Proc. MgO.

Probe V (aus Luisenhall bei Stotternheim).

1 Grm. nahm beim Liegen an der Luft weder zu noch ab; hygroskopische Feuchtigkeit = O.

1 Grm. verlor geglüht 0,020 Grm. = 2,0 % Glühverlust.

10 Grm, gaben 0,165 Grm. BaO, SO^3 = 0,5665 % SO^3.

10 Grm. gaben 0,082 Grm. CaO, CO^2 = 0,4592 % CaO und 0,007 Grm. $2MgO, PO^5$ = 0,0252 % MgO.

Digitized by Google

Zusammenstellung sämmtlicher Analysen.

	I.	II.	III.	IV.	V.	
Hygroskopische Feuchtigkeit	0,300	0,500	0,500	0,700	0	Proc.
Glühverlust (HO)	4,700	3,000	4,600	0,200	2,000	„
Schwefelsäure (SO^3)	1,133	0,899	0,762	1,294	0,567	„
Kalk (CaO)	0,672	0,437	0,795	0,862	0,459	„
Magnesia (MgO)	0,303	0,259	0,364	0,007	0,025	„

Auf Salze berechet.

	I.	II.	III.	IV.	V.
Chlornatr., NaCl	92,642	94,835	92,773	96,941	96,866 %.
Chlormagnium, MgCl	0,719	0,616	0,865	0,017	0,060 „
Schwefelsaures Natron, NaO, SO^3	0,307	0,488	—	0,049	— „
Schwefels. Kalk, CaO, SO^3	1,632	1,061	1,296	2,093	0,964 „
Kohlensaur. Kalk, CaO, CO^2	—	—	0,466	—	0,110 „
Eisen	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.
Wasser, HO	4,700	3,000	4,600	0,900	2,000 „
	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000.

Die Frage, welches dieser Salze für den menschlichen Genuss als das vorzüglichere zu halten sei, beantwortete ich dahin, dass dasjenige hierzu am tauglichsten sei, welches die geringsten Mengen schwefelsaurer Salze (Glaubersalz und Gyps) enthalte. Unter den analysirten 5 Salzproben enthält aber Nr. 5 (das Salz aus Luisenhall bei Stotternheim) die kleinste Menge von schwefelsaurem Kalk, nemlich noch nicht 1 Procent und kein schwefelsaures Natron. Die kleinen Mengen von kohlens. Kalk und Chlormagnium sind dabei mit in den Kauf zu nehmen. Nächst diesem würde Nr. II (Salz aus Artern) sich empfehlen, darauf Nr. III (Salz aus Halle), dann Nr. I (Salz aus Dürrenberg) und zuletzt Nr. IV (Salz aus Erfurt), obgleich letzteres den höchsten Kochsalzgehalt besitzt.

Digitized by Google

Die Probe V (Salz aus Luisenhall bei Stotternheim) ist rein weiss, die übrigen Proben zeigen einen Stich ins Gelbliche. In keiner der Proben konnte Brom, selbst nicht spurweise aufgefunden werden, ebensowenig organische Substanz; während Nr. I bis IV 0,3 — 0,5 — 0,5 — 0,7 % hygroskopische Feuchtigkeit ergaben, verlor Nr. V beim Liegen an der Luft nichts am Gewicht.

(Bei Nr. IV ist die hygroskopische Feuchtigkeit zu dem Glühverluste gerechnet worden, bei den Salzen I, II und III nicht. Geschieht solches auch bei ihnen, so erhält man anstatt der Procente

	I.	II.	III.
NaCl	92,642	94,835	92,773 %.

die corrigirten Procente:

	I.	II.	III.
NaCl	92,342	94,331	92,279

und die Wasserprocente:

	I.	II.	III.
HO	5,000	3,500	5,100 %.

An diese Salzanalysen mag sich die Analyse der Salzsoole von Stotternheim anschliessen.

100 Theile derselben enthalten nach den unter meiner Leitung von den Herren Assistenten L. Enders und H. Höhn ausgeführten Bestimmungen

	nach Enders	nach Höhn	Mittel a. beid. Analysen
NaCl	22,092	22,090	22,091 Proc.
MgCl	—	0,007	0,003 „
MgBr	Spuren	—	Spur
MgO, CO^2	0,076	0,068	0,072 „
CaO, CO^2	0,054	0,048	0,051 „
CaO, SO^3	0,408	0,419	0,414 „
	22,630	22,632	22,631 Proc.

oder auf 22,091 Proc. reines Chlornatrium 0,540 Proc. fremde Salze des Kalkes und der Magnesia.

Das spec. Gew. der Stotternheimer Soole wurde bei 11° Cels. = 1,1762 gefunden (wobei Wasser von 15° C. =

Digitized by Google

1,0000 gesetzt wurde.) Nach Gerlach (Spec. Gew. der Salzlösungen S. 121) entspricht ein solches spec. Gew. einer Salzlösung von 22,6 % NaCl-Gehalt.

Neue Präparate.*)

Mitgetheilt von E. Schering, Apoth. u. chem. Fabrikant in Berlin.

Bromalhydrat. $C^2Br^3HO + 2H^2O$.**) Krystallisirt in weissen Nadeln oder auch, bei sehr verlangsamter Krystallisation, in triklinischen, dem Kupfersulfat ähnlichen, grossen farblosen Krystallen. Das Bromalhydrat hat einen dem Chloralhydrat ähnlichen Geruch und Geschmack und löst sich leicht in Wasser und Alkohol. Mit Silbersalz darf seine Auflösung keine Fällung geben. Kalt mit Schwefelsäure geschüttelt, scheidet sich Bromal in zu Boden sinkenden Tropfen ab, beim Erwärmen tritt Gasentwicklung und Abscheidung von Brom ein.

Das Bromalhydrat ist bisher nur zu wissenschaftlichen Untersuchungen verwendet worden; Versuche an Thieren haben gezeigt, dass es im Gegensatz zum Chloralhydrat eine mehr anästhetische als hypnotische Wirkung äussert.

Chloral. Chloralum anhydricum. C^2Cl^3HO. Wasserhelle Flüssigkeit von scharfem, stechendem Geruch, 1,5 spec. Gewicht und 99° C. Siedepunkt. Mit 1 Aeq. Wasser versetzt, giebt es unter starker Erwärmung nach dem Erkalten eine trockene krystallinische Masse von Chloralhydrat; mit 1 Aequiv. Alkohol unter noch erheblicher Erwärmung gleichfalls stark riechende Krystalle des Alkoholates. Bisher nur zu wissenschaftlichen Zwecken verwendet.

Chloralalkoholat. $C^2Cl^3HO + C^2H^5HO$. Weisse durchsichtige, hygroskopische Nadeln. Das Chloralalkoholat zeigt einen dem Chloralhydrat ähnlichen Geruch und Geschmack, löst sich indess nicht so leicht in Wasser als letzte-

---

*) Mittheilungen über neue Artikel, Preisveränderungen etc. aus der chem. Fabrik von E. Schering in Berlin. Nr. 1. Mai 1870. Vom Hr. Verfasser eingesendet. *H. L.*

**) $C = 12, O = 16, H = 1$ etc.

Digitized by Google

res, eine Eigenschaft, die folgendermaassen zur leichten Unterscheidung beider Präparate benutzt werden kann. Erhitzt man in einem Reagenscylinder Chloralalkoholat mit etwa dem doppelten Volumen Wasser, so schmilzt das Alkoholat, ohne sich zu lösen und erstarrt beim Erkalten wieder krystallinisch unter dem Wasser, während Chloralhydrat sich sofort, ohne zu schmelzen, in Wasser auflöst. Ein weiteres Unterscheidungsmerkmal beider Körper beruht darin, dass wenn Chloralalkoholat mit Schwefelsäure erwärmt wird, unter Abscheidung von Chloral die Säure sich bräunt, eine Färbung, die unter gleichen Umständen beim Chloralhydrat nicht eintritt. Chloralalkoholat zeigt endlich, mit Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. erwärmt, eine stürmisch verlaufende Reaction, unter Entbindung salpetrigsaurer Dämpfe; Chloralhydrat dagegen giebt unter gleichen Umständen gar keine oder doch eine kaum merkliche Entwicklung gelber Dämpfe.*) Die Anführung dieser Unterscheidungsmerkmale erscheint um so nothwendiger, als Verwechselungen beider Präparate durch die Aehnlichkeit ihres Aussehens, Geruches und Geschmackes leicht vorkommen können, während beide in der Wirkungsweise auseinandergehen; (so zeigt beispielsweise nach Liebreich das Alkoholat die Nebenwirkung des Alkohols). Das Chloralalkoholat hat bisher nur bei wissenschaftlichen Untersuchungen Anwendung gefunden.

Es sei hierbei erlaubt, noch einige allgemein interessante Notizen über das Chloralhydrat beizufügen. Dieses Präparat, welches in beispiellos kurzer Zeit sich überall in die ärztliche Praxis eingeführt hat, verspricht dauernd einen Platz im Arzneischatz zu behalten; seine Fabrikation hat einen noch stetig in Steigerung begriffenen colossalen Aufschwung erfahren; der Consum, weniger bedeutend in Deutschland, hat die grössten Dimensionen in England und namentlich in Amerika erreicht, so dass die wenigen Fabriken, welche dieses Präpa-

*) Ueber die Anwendbarkeit der Lieben'schen Jodoformprobe zur Prüfung des Chloralhydrats auf Chloralalkoholat oder auf Weingeist s. Hager, Pharmac. Centralhalle 1870 S. 155.

Digitized by Google

rat darstellen, den augenblicklichen Bedarf nicht decken können und auf weithinausgehende Theillieferungen vertrösten müssen. Die Fabrikanten sind nun leider nicht einmal in der Lage, sich auf feste Lieferungscontracte einzulassen, da selbst heute noch fortwährend Schwierigkeiten bei der Fabrikation auftreten. So werden beispielsweise die Arbeiter durch nicht zu vermeidende Dämpfe von Chlor und Salzsäure sehr belästigt und muss desshalb öfter das Personal gewechselt werden, was natürlich Störungen im Gange der Arbeit zur Folge hat.

Die beständige sorgfältige Ueberwachung, welche die Fabrikation des Chloralhydrates erheischt, lässt voraussehen, dass dieselbe nicht von der Gross-Industrie in die Hand genommen, sondern von den bisherigen Fabrikanten weiter geführt werden wird; auch ist anzunehmen, dass das Chloralhydrat der deutschen Fabrikation verbleiben wird, wofür der Umstand spricht, dass die höheren Alkoholpreise in England und Amerika dortigen Fabrikanten die Concurrenz mit Deutschland unmöglich machen, um so mehr, als der Preis des Chloralhydrat ein äusserst niedriger geworden ist. Zu der Qualität des Chloralhydrat ist noch zu bemerken, dass der stechende Geruch, den zeitweise dies Praparat zeigt, von einem minimalen Gehalt an freiem Chloral, einer Flüssigkeit von intensiv stechendem, scharfem Geruch herrührt, indess nicht zu beanstanden ist, da das Chloralhydrat nur in wässrigen Auflösungen dispensirt wird, in welchen also der stechende Geruch durch Hydratisirung des Chlorals verschwindet. Das Chloralhydrat meiner Fabrikation wird sowohl in Krystallen (die, wegen der umständlicheren Fabrikation einen etwas höheren Preis haben) als auch in dünnen, ganz weissen und trocknen krystallinischen Krusten geliefert, es löst sich leicht und ohne milchige Trübung (welche ein Zeichen des Vorhandenseins anderer gechlorter Producte wäre) in Wasser und Alkohol, und besitzt überhaupt die Qualität eines Präparates, wie solche Dr. O. Liebreich, der Entdecker der hypnotischen Eigenschaften des Chlorals, für therapeutische Zwecke beansprucht. Da es bei fehlerhaft geleiteter Fabrikation des

Digitized by Google

Chloralhydrates vorkommen kann, dass dasselbe mehr oder weniger Alkoholat enthält, welches, wie bereits oben bemerkt, andere Wirkungen im menschlichen Organismus hervorruft, in der That auch Chloralhydrat im Handel vorgekommen ist, welches nicht unerhebliche Mengen Alkoholat enthielt, so lassen sich die verschiedenen Resultate erklären, über welche einzelne Aerzte in Fachblättern referirten, soweit diese Resultate zu Ungunsten der hypnotischen Wirkung des Chloralhydrates sprechen.

Beiläufig bemerkt, wird gegenwärtig in Amerika und England Chloral zur Fabrikation eines Chloralliqueures gegen Seekrankheit sowie eines „Schlummerpunsches" vielfach benutzt. In Preussen ist der Detail-Verkauf des Chloralhydrates ausserhalb ärztlicher Verordnung durch Ministerialverordnung neuerdings inhibirt worden.

Zincum sulfocarbolicum. Zincum phenolosulfuricum. Carbolschwefelsaures oder phenolsschwefelsaures Zinkoxyd. Zinkphenolsulfat. $(C^6H^4OH,SO^3)^2$ Zn + aq. Crystallisirt in farblosen durchsichtigen rhombischen Säulen, ist geruchlos, leicht löslich in Wasser und Alkohol. Die Auflösung des Zinkphenolsulfates giebt mit kohlensaurem Alkali einen Niederschlag von kohlensaurem Zinkoxyd, mit Eisenchlorid versetzt tritt die für das Phenol charakteristische violette Farbe auf; Salpetersäure mit einer concentr. Lösung des Zinkphenolsulfates erwärmt, färbt sich und lässt beim Erkalten Krystalle von Picrinsäure zu Boden fallen. Das Zinkphenolsulfat ist in neuester Zeit zuerst von englischen Aerzten als Desinfectionsmittel putrider Wunden, zu Injectionen in Harnröhre und Blase etc. empfohlen worden.

Für gleiche Zwecke sind ferner empfohlen und angewendet worden:

Natrum sulfocarbolicum. Natriumphenolsulfat. (C^6H^4OH,SO^3) Na + $2H^2O$. Weisses krystallinisches Pulver, welches bei 100° Krystallwasser verliert.

Cuprum sulfocarbolicum. Kupferphenolsulfat. $(C^6H^4OH,SO^3)^2$,Cu + $10H^2O$. Schöne Krystalle von der Farbe des Kupfervitriols.

Digitized by Google

Von Berliner Aerzten werden die drei zuletzt aufgeführten Salze nach folgender Dosirung verordnet:

Zu Wundwassern:

1) 12 Centigrm. Zinkphenolsulfat in 30 Grm. Wasser gelöst,

2) 12 Centigrm. Kupferphenolsulfat in 30 Grm. Wasser gelöst,

3) 24 Centigrm. Natriumphenolsulat in 30 Grm. Wasser gelöst.

Zu Injectionen:

1 Grm. Zinkphenolsulfat in 100 Grm. Wasser, mit Zusatz von etwas Opiumtinctur.

Chloräthyliden. In dem auch bereits von mir dargestellten Chloräthyliden hat Dr. O. Liebreich vor Kurzem ein neues, sehr wirksames Anästheticum entdeckt, und werde ich in nächster Nummer dieser Mittheilungen über dieses Präparat Näheres berichten.

Kleinere Mittheilungen

von Dr. C. Schacht, Apotheker in Berlin.

I. Ueber die Zusammensetzung des phenolsulfosauren Zinks.

Bei der Analyse mehrer Proben von phenolsulfosaurem Zink aus verschiedenen Quellen stammend habe ich folgende Zahlen erhalten.

1) Salz aus der Kgl. Schlossapotheke in Berlin.

a) 0,7620 Grm. gaben bei 100°C. 0,0410 Wasser, also 5,38% und 0,1338 Zinkoxyd, d. h. 17,56%. Das Zinkoxyd wurde als kohlensaures Salz mit Soda heiss gefällt und nach dem Trocknen geglüht und gewogen.

b) 1,1700 Grm. gaben 0,1930 ZnO, d. h. 16,5%.

c) 1,0390 „ „ 0,1650 „ d. h. 15,9 „

Bei b und c wurde das noch feuchte kohlensaure Salz in Salpetersäure gelöst, die Lösung im Wasserbade zur Trockne

verdampft, dann geglüht und gewogen. Das aus dieser Quelle stammende Präparat war ein röthlich weisses, körniges Pulver, und roch stark nach Phenol.

2) Salz, von Herrn Apotheker Marggraff in Berlin dargestellt.

a) 0,3550 Grm. gaben 0,0688 Grm. Zinkoxyd, also 19,42%.
b) 1,0460 „ „ 0,200 „ „ d. h. 19,13 „

Das Zinkoxyd wurde wie bei 1, b und c bestimmt.

Dieses Präparat bestand aus kleinen, weissen, geruchlosen Krystallen und war etwas verwittert.

3) Salz aus der chemischen Fabrik von E. Schering in Berlin.

a) 1,3560 Grm. gaben 0,194 Zinkoxyd d. h. 14,31%.
b) 1,1120 „ „ 0,1600 „ d. h. 14,39 „
c) 1,1120 „ bei 110° C. 0,2710 Wasser, also 24,38%.

Dieses Präparat bestand aus grossen, farblosen und geruchlosen Krystallen.

4) Salz, von mir selbst nach der in der Pharm. Centralhalle Nr. I. 1870 gegebenen Vorschrift dargestellt.

a) 0,8150 Grm. gaben 0,1160 Zinkoxyd, d. h. 14,24%.
b) 0,7430 „ „ 0,1090 „ „ „ 14,81 „
c) 0,5350 „ „ 0,0770 „ „ „ 14,34 „
d) 0,5350 „ „ 0,1310 Grm. Wasser bei 110° C., d. h. 24,48%.

Das Präparat bestand aus kleinen, farblosen und geruchlosen Krystallen. Das nach der von der Pharm. Centralhalle angegebenen Formel $C^{12}H^5O,SO^3 + ZnO,SO^3 + 7HO$ zusammengesetzte Salz enthält 15,12% Zinkoxyd und 23,45% Wasser.

In den „Mittheilungen aus der chemischen Fabrik von E. Schering" ist dem phenolsulfosauren Zink die Formel

$$(C^6H^4OH,SO^3)^2,Zn + aq.$$

gegeben worden, aus welcher sich ein Zinkoxydgehalt von 18,8% berechnet.

Was die Darstellung des phenolsulfosauren Zinks anbetrifft, so findet bei dem Vermischen von 100 Th. reinen

Digitized by Google

Phenols und 120 Th. reiner Schwefelsäure v. spec. Gew. 1,84 unter sehr starker Wärmeentwicklung sogleich die Vereinigung der beiden Körper statt. Nach dem Erkalten löst sich die gelblich dickflüssige Mischung vollständig klar in der zehnfachen Menge Wasser. Reines phenolsulfosaures Zink giebt eine geruchlose wässrige Lösung.

II. Ueber die Zusammensetzung des phenolsulfosauren Kupfers.

0,5110 Grm. des zuerst von mir hier in Berlin dargestellten, gut krystallisirenden Kupfersalzes gaben 0,0800 Kupferoxyd, d. i. 15,68%. Die Formel

$$\left.\begin{matrix} C^6H^5 \\ Cu \end{matrix}\right\} SO^4 + 5\,H^2O \;{}^{*)}$$

verlangt 15,89 %. Dieses Salz löst sich sehr leicht in kaltem Wasser und eignet sich desshalb, ganz abgesehen von seiner antiseptischen Wirkung, besser zu Einspritzungen in Ohr und Scheide als der Kupfervitriol.

III. Ueber die Zersetzbarkeit des aus Chloralhydrat bereiteten Chloroforms durch Licht und Luft.

Durch die Güte des Herrn Collegen E. Schering kam ich in den Besitz einer hinreichenden Menge eines aus Chloralhydrat bereiteten Chloroforms. Dasselbe siedete bei 28″ 0,9‴ Barometerstand bei 61,5° C., zeigt sich indifferent gegen Jodkaliumlösung (Biltz), hatte bei 20,5° C. ein spec. Gew. v. 1,4890 und entfärbte nach 24 stündigem Stehen die Kaliumbichromatlösung (Biltz); dasselbe wurde mit Natrium vier Tage lang unter öfteren Umschütteln behandelt und über Natrium destillirt. Der Siedepunkt dieses Chloroforms war bei 28″ 7‴ Barometerstand 62° C., das spec. Gew. 1,4940 bei 17° C. Es war indifferent gegen Jodkaliumlösung (Biltz), indifferent gegen Kaliumbichromatlösung (Biltz) und gab kein Jodoform (Lieben). Am 24. April d. J. in zwei mit demselben ausgekochten und dann zugeschmolzenen Röhren

*) Cu = 31,75, wenn H = 1.

Digitized by Google

dem Sonnenlichte ausgesetzt, zeigte sich dieses Chloroform am 13. Mai vollständig unverändert. Dasselbe Chloroform (der Inhalt der beiden Röhren) in einer nur ungefähr zum fünften Theile angefüllten weissen Flasche wiederum am 13. Mai dem Sonnenlicht ausgesetzt, zeigte am 18. Mai untersucht schon die Merkmale der beginnenden Zersetzung, indem sowohl mit Silbernitrat eine schwache Trübung in dem mit diesem Chloroform geschüttelten Wasser entstand, als auch die in die Jodkaliumlösung fallenden Chloroformtropfen schwach rosa gefärbt erschienen. Auch wurde angefeuchtetes blaues Lackmuspapier deutlich geröthet. Nach weiterer Einwirkung von Licht und Luft wurde dasselbe Chloroform wiederum am 30. Mai d. J. untersucht. Es zeigte sich beim Oeffnen der Flasche eine starke Exhalation von salzsauren Dämpfen, jeder in die Jodkaliumlösung fallende Chloroformtropfen färbte sich sofort rosa, blaues Lackmuspapier wurde stark geröthet und der unverkennbare Geruch nach Phosgengas wurde constatirt. Aus allen diesen Erscheinungen geht hervor, dass sich aus Chloralhydrat bereitetes Chloroform grade so gegen Licht und Luft verhält, wie das aus Alkohol dargestellte. Das Resultat, welches Hager durch seine in Nr. 17 der Pharm. Centralhalle d. J. veröffentlichten Versuche erhalten hat, kann ich desshalb nicht für richtig halten.

C. Schacht.

Digitized by Google

II. Pharmacognosie.

Ueber die Bestandtheile einiger Mannasorten des Orients.

Von Dr. H. Ludwig in Jena.

Herr Prof. Haussknecht in Weimar hatte die Güte, mir eine Reihe von Pflanzenexsudaten zu überlassen, welche er auf seinen Reisen in Persien gesammelt und über welche er in einer im Junihefte dieses Archivs abgedruckten Abhandlung eingehende werthvolle Mittheilungen gemacht hat. Seinem Wunsche, jene persischen Mannasorten, soweit möglich einer chemischen Untersuchung zu unterwerfen und die Resultate derselben den von ihm veröffentlichten pharmacognostischen Notizen anzureihen, komme ich hiermit sehr gern nach. Zur Vergleichung stelle ich auch die Ergebnisse der Analysen früherer Beobachter zusammen, zugleich mit einigen geschichtlichen Bemerkungen.

1) Manna quercina, Manna quercea, Eichenmanna, Wallonenmanna (von Quercus Vallonia Kotschy). Curtius Rufus und Diodorus Siculus sprechen von einem Eichenbaume in Hyrcanien (am kaspischen Meere), aus dessen Blättern Honigtropfen herabflössen, die man in der Frühe vor Sonnenaufgang sammele. In unserem Jahrhundert (Dierbach, Geigers Magazin f. Pharmacie 1826, Bd. 13, S. 119) sah Otter die Eichenmanna in Persien bei der Stadt Khuxsar. Capit. Frederick zu Bombay bemerkt, dass die Manna-Eiche in den bergigen Gegenden von Luristan (West-Persien) sich finde. Dort soll die Manna in sehr beträchtlicher Menge wie ein Thau auf den Blättern der kleinen verkrüppelten Eichen vorkommen. Letztere seien höchst wahrscheinlich Quercus infectoria Olivier. Burkhard erfuhr während seiner Reise im Orient, dass um

Musch, einer 3—4 Tagereisen von Erzerum entfernten Stadt, von dem Baume, der die Galläpfel giebt, eine Masse gesammelt werde, die der arabischen Manna in Consistenz und an Geschmack ganz ähnlich sei und von den Eingeborenen anstatt des Honigs gebraucht werde.

Nach Niebuhr setzt sich die Manna gleich einem Mehle auf die Blätter der Gallaepfel-Eiche (Ballet und Aft genannt); man sammelt sie zwischen Merdin und Diarbekr. Die vor Sonnenaufgang gesammelte ist weiss und am schönsten. In der Sonnenhitze schmilzt sie und verdickt sich auf den Blättern, die man dann abbricht und zusammenstösst.

Capello, in seinem pharmaceutischen Lexicon, nennt solche Waare Manna di foglio und Manna forzatella. Solche Manna wird nach Niebuhr auch in Persien und besonders in Kurdistan in Menge eingesammelt (Dierbach, a. a. O.).

Die Manna von Kurdistan bildet nach Berthelot's Untersuchung (Ann. d. chim. et d. phys. 3. sér. tom. 67, p. 82, Janvier 1863; daraus im Archiv d. Pharm. 2. R. 115. Bd., S. 81) einen fast festen Teig, gemengt mit Blättern der Galleiche, von der sie vorzugsweise gesammelt werde; nach Abzug des Wassers und der vegetabilischen Reste enthält dieselbe:

61,0	Procent	gemeinen Zucker,
16,5	„	umgewandelten Zucker (Glykose und Laevulose),
22,5	„	Dextrin etc.
100,0.		

Die von Hrn. Prof. Haussknecht mir übergebene Eichenmanna (Küdret Halwa d. i. Himmelssüssigkeit) bildet eine mit feinzerschnittenen Blättern durchsetzte, auf dem Bruche glänzende, spröde, äusserlich etwas zähe Masse von anfangs süssem, später beim Kauen der beigemengten Blattstückchen bitterlich adstringirendem Geschmack. Das Knirschen beim Beginn des Kauens deutet auf einen Gehalt an krystallisirbarem Zucker hin (und an Sand).

a) 10 Grm. der lufttrockenen Manna wurden 5 mal hintereinander mit neuen Portionen 90 volumprocentigen Weingeist ausgekocht. Die vereinigten Auszüge besassen in Folge gelösten Chlorophyll's gelbgrüne Farbe und trübten sich beim Erkalten milchig. Reaction neutral. Sie wurde im Wasserbade eingedampft, der hinterbleibende grünliche Syrup mit kaltem Wasser verdünnt, das ausgeschiedene Chlorophyll abfiltrirt und das Filtrat im Wasserbad zum Syrup eingedampft. Dieser lieferte auch nach mehrtägigem Stehen keine Krystalle. Bei 100° C. getrocknet wog die ganze Menge 4,795 Grm. entsprechend 47,95 Proc. süsser Substanz; eine Probe derselben gab bei Kochen mit CuO, SO^3 und Natronlauge eine kräftige Reduction des Cu^2O^2 zu Cu^2O.

Nach der Reinigung mittelst Thierkohle zeigten 27 C. C. farbloser wässriger Lösung derselben in einem 2 Decimeter langen Rohre 8° Drehung nach Rechts und gaben dann eingedampft und zuletzt bei 125° C. ausgetrocknet 1,910 Grm. trocknen Zucker.

$[\alpha]j = \frac{\alpha v}{lp} = \frac{8 . 27}{2 . 1,91} = 56,5^0$ rechts. Dies ist aber das Moleculardrehungsvermögen des Traubenzuckers.

b) Die mit Weingeist erschöpfte Masse bestand aus zerkleinerten Blattstückchen. Sie wurde mit kaltem Wasser erschöpft; die Reaction des wässrigen Auszug war eine sehr schwachsaure: Eisenchlorid gab mit einer Probe desselben Bläuung (also Gerbsäuregehalt). Die wässrige Lösung wurde mit Kohle behandelt, concentrirt und durch Eingiessen in 90 grädigen Weingeist gefällt und gereinigt. Die Menge des erhaltenen bei 100° C. getrockneten bräunlichen Extracts betrug nur 0,100 Grm. = 1 Proc. Da es keine Reduction des Cu^2O^2 zu Cu^2O bewirkte, so konnte dasselbe nicht für Dextrin gehalten werden. Zur Prüfung auf Drehungsvermögen war es nicht geeignet, und um es noch einmal mit Kohle zu behandeln, war dessen Menge zu gering. Die Angaben von Berthelot (Gehalt von 22,5 Proc. Dextrin) stimmen mit meiner Beobachtung durchaus nicht überein.

Digitized by Google

c) Die zerkleinerten Blätter waren in Folge der Behandlung mit kaltem Wasser mit reichlichen Mengen von Schleim bedeckt; dieser wurde durch Pressen der Masse durch ein feines Leinentuch gesondert und der Ruhe überlassen. Er hatte einen feinen Bodensatz fallen lassen, der sich als amylumhaltig erwiess (Bläuung mit Jodwasser und KJ + J; mikroskopische Erkennung der gebläuten kugeligen Stärkekörnchen, neben Pflanzenhaaren und kugeligen Zellen mit einem durch Jod gebräunten Inhalte).

d) Der geklärte Schleim gab auf Zusatz von Kalkwasser ein Coagulum, ebenso durch Barytwasser, Bleizuckerlösung und Bleiessig. Wegen noch anhängender Gerbsäure bläute er sich mit Eisenchlorid.

Die Eichenmanna enthält also reichliche Mengen zerkleinerter Eichenblätter, viel Schleim, geringe Mengen von Amylum, gegen 48 Proc. Traubenzucker und kleine Mengen von Gerbsäure und Chlorophyll.

Dextrin war nicht nachzuweisen, statt dessen fand sich gegen 1 Proc. einer extractiven Substanz, die bei Trommers Probe das Cu^2O^2 nicht reducirte. Aus der weingeistigen Flüssigkeit, welche von der Reinigung dieses fraglichen Dextrin's stammte (die concentrirte Lösung desselben wurde in 90 volumproc. Weingeist gegossen und das Ungelöste auf Dextrin untersucht) schieden sich bei freiwilliger Verdunstung dicke aneinander gereihte Prismen und aufeinander geschichtete Tafeln ab, deren geringe Menge weitere Untersuchung hinderte. Ihr süsser Geschmack und ihre Unlöslichkeit in Weingeist lässt mich vermuthen, dass hier Quercit-Kryställchen vorlagen, dessen Anwesenheit in den Eicheln bekannt ist.

2) Ges-engebin.

Nach Capit. Frederick zu Bombay (Dierbach, a. a. O. S. 227) fehlt bei Gastmählern in Persien nicht leicht das Gezangabeen, ein Confect von lieblichem Geschmack; der Hauptbestandtheil desselben ist eine weisse, gummiartige Substanz, das Gez. Diese wird mit Rosenwasser, Muskatennuss

Digitized by Google

und Blumen vermischt und in runde Kuchen geformt. Bei der Stadt Khonsar sah Frederik das Gez von den Spitzen der Büsche sammeln; es erschien als weisse klebrige Substanz, die wie Reif aussah und sehr süss schmeckte. Es hängt beim Druck an den Fingern, aber wenn man es klopft, zerspringt es leicht in Stückchen, wie Lumpenzucker. In dieser Consistenz bleibt es bei 68° Fahrenheit. In der Wärme zerfliesst es und gleicht dann dem weissen Honig. Der Gezstrauch heisst Gavan. Er wächst aus einer kleinen Wurzel zu einer Höhe von $2^1/_2$ Fuss und bildet einen runden Busch von etwa $4^1/_2$ Fuss Umfang. Er sieht dem Ginster ähnlich, trägt aber keine gelben Blüthen. Die Blätter sind klein und schmal und unterwärts mit Gezkörnchen bedeckt, worauf unzählige sehr kleine Insekten herumkriechen. Der Gezstrauch findet sich auch an den Gebirgen, welche sich durch Koordistan ziehen und Persien von Kleinasien und Mesopotamien trennen. Die Armenier nennen es Manna und bringen es in Menge über Erzeroom und Konstantinopel nach Europa. (Schweiggers neues Journal Bd. 29. H. 1, S. 65.).

Die von Prof. Haussknecht erhaltene Manna, aus Astragaluszweigen mit warmem Wasser ausgezogen, war von Honigconsistenz und gelbbrauner Farbe. Sie wurde mit 90grädigem Weingeist ausgekocht, das Ungelöste abfiltrirt, vom Filtrate der Weingeist abdestillirt, der Rückstand in Wasser gelöst, die Lösung mit Thierkohle behandelt, concentrirt und zum Krystallisiren hingestellt. Ein solches trat aber auch nach längerem Stehenlassen des Syrups nicht ein. Mannit war also nicht zugegen. Der syrupartige Zucker reducirte leicht die alkalische Kupferoxydlösung.

Der im 90 grädigen Weingeist unlösliche Rückstand wurde mit Wasser aufgenommen und die Lösung mittelst Bleizucker gefällt. Der erhaltene geringe Niederschlag, unter Wasser mit HS zersetzt, gab Säuren an das Wasser ab, deren geringe Mengen nur wenige Reactionen zuliess, aus denen aber hervorging, dass keine Gerbsäure vorhanden war, wohl aber etwas und Weinsäure. Durch

Bleiessig entstand in dem Filtrate von der Bleizuckerfällung ebenfalls nur eine geringe Ausscheidung von wenigen Flocken. Diese gaben nach Entfernung des Bleioxyd's durch HS etc. keine Reduction der Kupferoxydlösung.

Die mit Bleizucker und Bleiessig von fällbaren Stoffen befreite Lösung wurde zur Entfernung des Bleies mit HS behandelt, das Filtrat eingedampft, der Rückstand mit wenig Wasser aufgenommen, mit Weingeist von 90 Vol. Proc. ausgekocht und von der filtrirten Abkochung der Weingeist abdestillirt. Der dabei hinterbleibende Syrup gab ebenfalls keine Krystalle. Mit Hefe versetzt ging er kräftig in geistige Gährung über. Auch die alkalische Kupferoxydlösung wurde durch diesen Syrupzucker kräftig reducirt.

Das in Weingeist nicht Gelöste verhielt sich wie Dextrin; es reducirte die alkalische Kupferoxydlösung kräftig in der Wärme. Mit Kohle entfärbt zeigte es ein Molecularrotationsvermögen von + 96°,6. Beim Einäschern hinterliess es noch 1,68 Proc. alkalische Asche. Corrigirt man hiernach das Drehungsvermögen, so erhöht sich dasselbe auf + 98°,3.

Diese Astragalusmanna enthält sonach keinen Mannit, auch keinen krystallisirbaren Zucker, ist vielmehr der Hauptsache nach ein süsses Gemenge aus Syrupzucker und Dextrin.

Eine zweite von Herrn Prof. Haussknecht erhaltene, nicht durch Auskochen, sondern unmittelbar gesammelte Probe des Gesengebin der Perser zeigte die Form eines Extractes, besass gelbbräunliche Farbe und lieferte mit Wasser eine klare Lösung, wobei die Verunreinigungen (Sägespähne und Umbelliferensamen) zurückblieben.

28 Grm. dieser Astragalusmanna wurden mehremale hintereinander mit 90 procent. Weingeist kochend ausgezogen. Die im Weingeist unlöslich gebliebene Masse wurde im Wasser gelöst, die Lösung von den mechanischen Verunreinigungen abfiltrirt und mit Bleizucker gefällt. Der hierdurch erhaltene Niederschlag wurde unter Wasser durch HS zersetzt und die abgeschiedene Säure zur Hälfte mit Aetz-

kalk neutralisirt; es wurden daraus keine Krystalle erhalten; die Säure konnte desshalb nicht Aepfelsäure sein. Die vom Bleizuckerniederschlag abfiltrirte Flüssigkeit gab mit Bleiessig gefällt nur einen geringen Niederschlag, der nicht weiter untersucht werden konnte. Die davon getrennte Lösung wurde durch HS vom Blei befreit und eingedampft. Das so erhaltene Dextrin, in wässriger Lösung mit Knochenkohle entfärbt, zeigte ein Drehungsvermögen $[\alpha]j =$ $101^0,25$ Rechts;*) seine Menge betrug 30,95 Proc.

Die im heissen Weingeist gelösten süssen Stoffe gaben beim Eindunsten zum Syrup keine Krystalle, enthielten sonach keinen Mannit. Durch Behandlung mit kaltem Weingeist wurden sie in einen darin löslichen und in einen unlöslichen Theil getrennt. Der in kaltem Weingeist lösliche Theil. In wässriger Auflösung mit Knochenkohle entfärbt, zeigte er ein Drehungsvermögen von $34^0,75$ nach Links. Nemlich 2,72 Grm. bei 110^0 C. getrockneter süsser Substanz drehten in einer wässrigen Lösung von 27 CC. in einer 200 M. M. langen Schicht bei $22^0,5$ Cels. 7^0 nach Links.

Also $[\alpha]j = \frac{\alpha v}{lp} = \frac{7 \cdot 27}{2 \cdot 2{,}72} = - 34^0{,}75$. Da der Invertzucker ein Drehungsvermögen von $- 28^0,0$ zeigt, so ist anzunehmen, dass in dem Zucker der Astragalusmanna der stärker linksdrehende Syrupzucker (Fruchtzucker) über den Krümelzucker etwas vorherrscht.

Der in kaltem Weingeist unlösl. Theil der süssen Substanzen wurde in Wasser aufgenommen, mit Thierkohle entfärbt. Die wässrige Lösung drehte $34^0,5$ nach Rechts

$$[\alpha]j = \frac{\alpha v}{lp} = \frac{3{,}5 \cdot 27}{2 \cdot 1{,}37} = 34{,}5.$$

Bleiessig erzeugte in der Lösung keine Fällung; die Lösung gab bei Trommers Probe Reduction von Kupferoxydul

*) $[\alpha]j = \frac{\alpha v}{lp} = \frac{31{,}5 \cdot 27}{2 \cdot 4{,}2} = 101{,}25$, wo $\alpha = 31^0,5$ Rechts bei 23^0C. v = 27 C.C., l = 200 M.M. und p = 4,200 Grm. bei 110^0C. getrocknetes Dextrin.

Digitized by Google

in der Wärme. Die Menge dieses Zuckergemisches betrug 10,71 Proc. der Astragalusmanna. Es kann als ein Gemenge von Invertzucker mit Dextrin angesehen werden.

Der im Weingeist lösliche Zucker gab schon in der Kälte bei Trommers Probe eine Reduction von Kupferoxydul. Seine Menge = 17,93 Proc. Alle Versuche, die Süssstoffe dieser Manna zum Krystallisiren zu bringen, blieben erfolglos.

100 Th. der reineren Astragalusmanna enthalten sonach

30,95	Proc.	Dextrin,
17,93	„	Invertzucker mit überschüssig. Fruchtzucker,
10,71	„	Gemenge aus Dextrin und Invertzucker,
5,78	„	Mechanische Verunreinigen,
16,80	„	Wasser durch Trocknen bei 100° bestimmt,
17,83	„	organische Säuren und Verlust.
100,00	Proc.	

Die Untersuchung der Astragalusmanna hat Herr Assistent A. Burgemeister unter meiner Aufsicht ausgeführt.

3) Tamarisken-Manna.

Der arabische Arzt Serapion nennt die Tamariske Tarfà und nach Burkhard heisst sie in Arabien noch heute so. Isaac Ebn Amram nennt sie Athel und denselben Namen geben ihr die Aegypter nach Prosper Alpin und nach Forskaol. Abenmesua und Mesaragie erwähnen, dass die Tamariske Manna liefere.

Chardin fand die Mannatamariske in der Provinz Susiana, bei Dawräck am persischen Meerbusen. Er spricht auch von einer flüssigen Mannasorte, die man bei Ispahan auf einem Baume finde, grösser als die Tamariske; aus den Blättern desselben tropfe im Sommer die Manna. Beide seien süss und würden zur Arznei gebraucht. Dies dürfte die so viel besprochene und bezweifelte Baummilch des Orients sein, die nach Garcias ab Horto in Indien Xirgest oder corrumpirt Sira costa genannt wird.

Digitized by Google

Der gelehrte und fleissige Reisende Burkhard aus Basel, der in Kairo starb, berichtet über die Tamarisken-Manna: Das Thal Scheikh fand ich an vielen Stellen mit Tarfabäumen oder Tamariskenstauden bewachsen; von ihnen wird Manna gewonnen. Es ist das einzige Thal der Halbinsel (Arabien), wo dieser Baum jetzt in beträchtl. Menge wächst. Im Monat Junius tröpfelt es aus den Stacheln der Tamarisken auf die herabgefallenen Zweige und Blätter. Es wird vor Sonnenaufgang gesammelt, wenn es geronnen ist, schmilzt aber, wenn die Sonne darauf scheint. Die Araber kochen es, seihen es durch ein Stück Zeug und thun es in lederne Schläuche; sie brauchen es dann wie den Honig. Im Kloster auf dem Berge Sinai erhielt ich ein kleines Stück desselben. Es ist schmutzig gelb, schmeckt angenehm süss wie Honig und etwas gewürzhaft. In etwas grösserer Menge genossen soll es gelinde abführen. Zu der Zeit, wenn es die Araber sammeln, wird es nie so hart, dass es gestossen werden könnte, wie die Israeliten nach 4. Mos. XI, 8 damit thaten. (Vergl. Schweiggers Journ. Bd. 29. H. 1, S. 68 und Dierbach a. a. O. S. 236.).

Die Manna vom Sinai fliesst in Folge des. Stiches eines Insektes, des Coccus manniparus aus Tamarix mannifera Ehrenberg. Sie bildet einen dicken gelblichen Syrup und enthält nach Berthelot's Analyse:

55 Proc. gemeinen Zucker,
25 „ Invertzucker (Glykose und Lävulose) und
20 „ Dextrin etc.
100.

(Kopp-Will's Jahresbericht f. Chemie f. 1861. S. 751. Archiv d. Pharm. 2. R. 115. Bd. S. 81.).

Nach Flückiger (Lehrbuch der Pharmakognosie des Pflanzenreichs, 1867; S. 17) soll das Manna der Bibel, wie schon Ritter (Erdkunde XIV, S. 665—695) erörtert und neuerdings Tischendorf (Aus d. heiligen Lande. Leipzig 1862 S. 6 und 54) bestätigt habe, die durch Stiche einer Schildlaus, Coccus manniparus Ehrenberg hervorge-

rufene Ausschwitzung der zarten Zweige des Tarfastrauchs, Tamarix gallica Var. mannifera Ehrenberg sein. Der etwa 20 Fuss hohe Strauch kommt auch anderwärts im Oriente vor (z. B. nach Polak in Persien und giebt hier höchstens bei Isfahan und in der Provinz Kerman etwas Manna); er giebt aber nur in der Sinaitischen Wüste Manna und auch hier gerade nur an der von den Israeliten auf dem Auszuge aus Aegypten berührten Stelle. Die glänzend weissen honigdicken Tropfen dieser eigenthümlich angenehm riechenden Tamarisken-Manna träufeln in der Sonnenwärme des Juni und Juli von den obersten Zweigen herunter, werden von den Leuten des St. Katharinenklosters am Sinai in lederne Schläuche gesammelt und seit Jahrhunderten theils genossen, theils den Sinaipilgern theuer verkauft, da die ganze Ernte im günstigsten Jahre nur 500 bis 600 Pfund beträgt. Auf Brot schmeckt diese Manna vortrefflich.

4) Ter-engebin = Feuchthonig (Alhagi-Manna).

Manna alhagina, persische Manna, von Alhagi Maurorum Tournefort und De Candolle, synonym mit Hedysarum Alhagi L., Ononis spinosa Hasselquist, Manna hebraica Don. Tereniabin, Terendschabin, Trungibin der arabischen Aerzte.

Nach Avicenna findet sich das Terendschabin auf der Pflanze Alhag um Bochara, in Chorassan und Maurenabra. Der Arzt Leonhard Rauwolf aus Augsburg sah in Aleppo eine Manna, welche die Perser in Schläuchen dorthin zum Verkauf brachten und Trunschibil nannten, die Araber aber Agul und Alhagi. Er fand um Aleppo die Stammpflanze, beschrieb sie, bildete sie ab und nannte sie Alhagi Maurorum: „Diese Manna hat Körnlein, etwas grösser als Semina Coriandri, sie gleicht in ihrem ganzen Ansehen, Gestalt und Geschmack unserer Manna, so von den Lärchenbäumen gesammelt wird, gar sehr.“ Man findet in ihr viel spitze Dornen und rothe Hülsen.

Rauwolf, hielt die Alhagimanna für einerlei mit der Manna, welche die Israeliten nach ihrem Auszuge aus Aegyp-

Digitized by Google

ten in den Wüsten Arabiens assen. Alhagi Maurorum wächst auch in Aegypten, auf den griechischen Inseln Syra, Tine, in Armenien, Georgien, Persien, Kurdistan, Mosul (Dierbach, a. a. O.).

Die von Herrn Prof. Haussknecht erhaltene Probe Alhagi-Manna wog 14,965 Grm. Durch Auslesen wurde sie getrennt in

12,105	Grm.	=	80,8	Proc.	eigentliche Mannakörnchen,
1,545	„	=	10,4	„	Hülsen und Samen,
0,940	„	=	6,3	„	Blättchen und
0,375	„	=	2,5	„	Stiele und Dornen.
			100,0	Proc.	

Die Mannakörnchen hatten die Farbe einer gewöhnlichen Manna, ein schmutziges Bräunlichgelb, ein Theil derselben war durchscheinend, spröde, weiss und krystallinisch auf dem Bruch, ein anderer Theil zähe amorph.

a) Die härtesten und reinsten Körnchen wurden ausgelesen und von anhängenden zähen Theilchen möglichst befreit. Sie erschienen als hohle Kügelchen und thränenförmige Gebilde und waren durch die ganze Masse rissig wie Gummi arabicum electum; viele derselben waren hohl, als wenn sie auf einem Dorne gesessen hätten. Ihre Farbe war gelblich grau, auf dem Bruche fast weiss; der Bruch war glasig glänzend. Beim Zerbeissen krachten sie zwischen den Zähnen und schmeckten sehr süss. Bei mikroskopischer Betrachtung erschienen die Bruchstücke muschlig, wie zerbrochenes Glas.

1,805 Grm. lufttrockne Körnchen verloren bei 116 bis 132° C. 0,030 Grm. Feuchtigkeit, ohne dabei zu schmelzen, = 1,662 Proc. Wasser, welches nur von den noch anhängenden farbigen Substanzen herrühren mag. (Traubenzucker $C^{12}H^{12}O^{12} + 2HO$ verliert beim Trocknen 9 Proc. Wasser, reiner Rohrzucker gar nichts).

Der bei 132°C. getrocknete Zucker löste sich im Wasser vollständig auf, gab mit Kupfervitriol nebst Kalilauge gekocht nur geringe Abscheidung von dunkelbraunem Kupferoxydul, wobei die Flüssigkeit fortwährend blau blieb; sowie

Digitized by Google

aber die noch heisse Flüssigkeit mit Salzsäure angesäuert wurde, färbte sie sich vorübergehend intensiv orangegelb und nach dem Kochen und Alkalisiren bleibend orangegelb von reducirtem Kupferoxydul. Die süssen Körnchen der Alhagimanna bestehen sonach aus gemeinem Zucker (= Rohrzucker).

b) 3 Grm. auserlesene lufttrockene Alhagimanna wurden mit 90 volumproc. Weingeist ausgekocht. Der heissfiltrirte Auszug gab beim Erkalten keine krystallinische Abscheidungen (keinen Mannit). Beim Verdunsten des weingeistigen Auszugs blieb ein Syrup, aus dem sich eine süsslich klebrige gummiartige Masse absonderte, die davon getrennt wurde. Nach mehrtägigem Stehen waren aus diesem Syrup noch keine Krystalle angeschossen.

Beim Auflösen in Wasser gab die Zuckerlösung eine gelblich gefärbte trübe, opalisirende, eigenthümlich riechende Lösung, die nach einander mit reiner gekörnter Knochenkohle und Holzkohle behandelt wurde, um ihr die färbenden und riechenden Beimengungen zu entziehen. 27 Cubikcentimeter dieser farblosen wässrigen Zuckerlösung zeigten bei 15°Cels. bei einer Länge des Rohres von 2 Decimeter eine Drehung nach rechts um 5°,25 und hinterliessen beim Abdampfen und Trocknen des Rückstandes bei 120 bis 140° Cels. 1,065 Grm. trocknen Zucker.

$$[\alpha]j = \frac{\alpha v}{l p} = \frac{5{,}25 \cdot 27}{2 \cdot 1{,}065} = 66^{\circ}{,}55 \text{ nach Rechts.}$$

Dieses Drehungsvermögen weicht von dem des Rohrzuckers (= 73°,8 rechts) nicht bedeutend ab. Es muss dem Alhagizucker also noch eine kleine Menge eines anderen Süssstoffes, (der aber nicht Mannit ist) beigemengt sein. Nach 3 : 1,065 = 100 : x sind 35,5 Proc. gemeiner Zucker (Rohrzucker) in der ausgelesenen Alhagimanna. Diese Menge ist aber sicher zu niedrig, da bei den Manipulationen, um Entfärbung etc. zu bewirken, Verluste statt gefunden haben.

c) Die süsslich klebrige Masse, aus der Zuckerlösung (von b) abgeschieden, gab erst nachdem sie mit

Digitized by Google

Natronlauge etwas alkalisch gemacht und erwärmt, dann mit Essigsäure neutralisirt worden war, mit Bleiessig eine Fällung, in reiner wässriger Lösung nicht.

d) Mit kaltem Wasser wurden aus der mit Weingeist erschöpften Alhagimanna (von b) 0,440 Grm. eines für Dextrin zu erklärenden Gummis erhalten = 14,7 Proc. der ausgelesenen Alhagimanna.

Die wässrige Lösung desselben wurde durch Bleiessig nicht gefällt, reducirte bei Trommers Probe das Cu^2O^2 zu Cu^2O und liess beim Einäschern kleine Mengen unschmelzbarer Asche von alkalischer Reaction zurück, in welcher Phosphorsäure durch molybdän. Ammoniak + NO^5 deutlich nachgewiesen wurde.

e) In dem mit Weingeist und kaltem Wasser extrahirten Rückstand der Alhagimanna fanden sich bei mikroskopischer Betrachtung und Benetzung mit Jodwasser deutlich Stärkekörnchen, aber nur sehr spärlich. Viel Sandkörner waren beigemengt.

Die unter c erhaltene süsslich klebrige Masse verdient eine weitere Untersuchung, zu welcher aber grössere Mengen der Alhagimanna nöthig sind.

Als Hauptresultat der Untersuchung ist hervorzuheben, dass die Alhagimanna keinen Mannit, statt dessen aber gemeinen Zucker (Rohrzucker) in Form hohler Thränchen und rissiger Körnchen enthält, die sehr süss schmecken und zwischen den Zähnen krachen; nebenbei Dextrin, eine süsslich schleimige Substanz, sehr wenig Amylum und eine riechende Substanz, so wie etwas Phosphorsäure.

5) Bidchischt = Weidenexsudat.

Die mannaartigen süssen Ausschwitzungen an Weidenbäumen beobachtete schon Treviranus, auch beschreibt derselbe ähnliche Exsudate des Ahorn, der Lärchen-, Linden- und Nussbäume, des Oelbaums, der Hainbuche, der Pappeln und Ulmen. Dierbach (a. a. O.) erwähnt einer flüssigen schwarzen Manna, die sich in Italien

in grosser Menge auf den Blättern kürbisartiger Pflanzen zeigte und sehr süss schmeckte. Anton Musa Brassavola beobachtete eine weisse brüchige zuckerartige Manna auf einer Art Cyperus oder Scirpus, von den Neapolitanern Baula oder Chio duro genannt.

Die mir von Herrn Prof. Haussknecht übergebene Weidenmanna von Teheran (von Salicis spec. divers. gesammelt) stellt hell- bis dunkelbraune, erbsen- bis haselnussgrosse abgerundete, oberhalb etwas warzige Stücken dar, auf dem Schnitt wie frisches Opium, von süssem, etwas mehligen Geschmack.

a) 5 Grm. derselben wurden mit Weingeist von 90 Vol. % 5 mal nacheinander ausgekocht. Die vereinigten Auszüge von bräunlicher Färbung reagirten neutral. Der durch Verdunsten der weingeistigen Auszüge erhaltene, sehr süsse Syrup blieb auch bei längerem Aufbewahren syrupartig. Seine wässrige Lösung wurde durch Bleiessig nicht getrübt. Mit Knochenkohle entfärbt und ohne vorher wieder abzudampfen, auf ihr Drehungsvermögen geprüft, beobachtete man 3°,75 Drehung nach Rechts bei 27 C. C. Lösung, Länge des Rohrs 200 M. M.

Beim Abdampfen der Lösung im Wasserbade und Trocknen des Zuckers im Luftbade bei 120° C. blieben 0,715 Grm. Zucker.

$$[\alpha]j = \frac{\alpha v}{l p} = \frac{3,75 \,.\, 27}{2 \,.\, 0,715} = 70°,8 \text{ Rechts.}$$

Als die 0,715 Grm. Zucker wieder im warmen Wasser gelöst worden waren und nach dem Erkalten die Lösung abermals auf ihr Rotationsvermögen geprüft wurde, drehte dieselbe nur noch 2°,5 Rechts, mithin

$$[\alpha]j = \frac{2,5 \,.\, 27}{2 \,.\, 0,715} = 47°,2 \text{ Rechts.}$$

Dieses Verhalten lässt den Zucker der Salixmanna für Traubenzucker erkennen, dem kleine Mengen von Fruchtzucker beigesellt sind. Seine mit Kohle behandelte, wässrige Lösung war völlig farblos, neutral. Sie gab mit $CuO,SO^3 + NaO,HO$ und Wasser gekocht eine rasche Reduction des Cu^2O^2 zu orangerothem Cu^2O. Auch schon beim Stehen bei

Digitized by Google

gewöhnlicher Temperatur veränderte die blaue Lösung ihre Farbe und setzte reichlich rothes Kupferoxydul ab.

b) Der im Weingeist unlösliche Rückstand der Salixmanna wurde mit kaltem Wasser ausgezogen. Der schön braun gefärbte Auszug reagirte neutral und färbte sich mit Fe^2Cl^3 weder blau, noch grün. Mit Bleiessig nur unbedeutende Trübung.

Die Menge des bei 100° C. ausgetrockneten Wasserextracts = 1,205 Grm. Wieder in Wasser gelöst, die Lösung durch Behandlung mit reiner Knochenkohle entfärbt, drehte 7°,5 rechts also

$$[\alpha]j = \frac{7{,}5 \ . \ 27}{2 \ . \ 1{,}205} = 84^0 \text{ Rechts.}$$

Mit CuO,SO^3 + Natronlauge gekocht, gab sie Abscheidung von dunkelbraunrothem Cu^2O. Das Wasserextract der Salixmanna besteht also der Hauptsache nach aus D e x t r i n.

Auch aus dem weingeistigen zuckerigen Auszuge hatte sich beim Erkalten Dextrin ausgeschieden, welchem noch Zucker anhing.

c) Der in Weingeist und Wasser unlösliche Theil der Weidenmanna war nur unbedeutend. Es wurde in demselben sicher und deutlich die Gegenwart von A m y l u m nachgewiesen, welches sich durch Jodwasser kräftig bläute. Bei 300facher Linearvergrösserung erkannte man die gebläuten runden Stärkekörnchen von verschiedener Grösse, viele mit sternförmig gestalteter Centralhöhle. Da das Stärkemehl noch mit Z e l l g e w e b s t h e i l e n gemengt war, so gab es mit Wasser gekocht keinen dicken Kleister, die Masse zeigte aber nun ausgezeichnet schöne Bläuung mit Jodwasser. Mit Salzsäure gekocht ging dieses Amylum leicht in Stärkezucker über.

Die Salixmanna von Teheran enthält sonach u n k r y s t a l l i s i r b a r e n r e c h t s d r e h e n d e n Z u c k e r (wohl ein Gemenge von Traubenzucker mit wenig Fruchtzucker), D e x t r i n, S t ä r k e m e h l und Z e l l g e w e b e, von den beiden letztern nur wenig.

Digitized by Google

6) Schir-chischt; Atraphaxis-Manna.

Manna von Atraphaxis spinosa (Teheran). Diese mir von Prof. Haussknecht selbst übergebene Manna bildet trockne mehligweisse Körner von Erbsengrösse und darunter, mit höckeriger Oberfläche und leicht zu zerbröckeln; auf dem Bruch mehlig, von einem Stärkezucker ähnlichen, mehligsüssen, wenig säuerlich bitteren Geschmack. Diesen die Hauptmenge bildenden, trocknen weissen Körnern waren einige weiche gelbe süssschmeckende Klümpchen und einzelne gewundene traganthähnliche durchscheinende Gummistückchen beigemengt; weiter einzelne Stengelstückchen, Blätterbruchstücke und Kelche, sämmtlich mit dem mehligsüssen Ueberzug bedeckt.

Unter dem Mikroskop liessen sich reichlich vorhandene, durch Jodwasser blau werdende Amylumkörnchen, meistens von kugeliger Form erkennen. Mit Weingeist von 90 Vol. Proc. ausgekocht gab diese Manna nur einen unkrystallisirbaren Zucker an denselben ab, durchaus keinen Mannit. Wir haben hier also nicht bloss einen Melthau (Honigthau) sondern einen ächten Mehlthau (Amylumhaltiges süsses Pflanzenexsudat) vor uns.

Der Abdampfrückstand des weingeist. Auszugs wurde mit absolutem Alkohol ausgezogen, wobei ein süsslich fadeschmeckendes Gummi hinterblieb, welches durch Bleiessig nicht gefällt wurde.

Von Bedeutung erscheint bei diesem Pflanzenexsudat auch das gleichzeitige Auftreten von Traganthgummi, welches nach Hugo von Mohl aus der Umwandlung der Markstrahlzellen bei Astragalusarten entsteht. Es liegt kein Grund vor, eine solche Umwandlung von Cellulose in gallertartig aufschwellendes Gummi auf die Astragalusarten allein beschränken zu wollen. Die Atraphaxismanna zeigt somit nebeneinander Cellulose, Bassorin, Amylum, Gummi und gährungsfähigen Syrupzucker, vorherrschend freilich nur die drei letzteren.

a) Aus 3,15 Gr. Atraphaxismanna wurden 0,560 Gr. gelblicher amorph. Zucker (bei 120° C. getrocknet) gewonnen = 17,778 Proc.

Digitized by Google

Beim Auflösen desselben in Wasser blieb eine kleine Menge fettig wachsartiger geschmackloser Substanz zurück. Die filtrirte Lösung zeigte Drehung nach Links $\alpha =$ 2^0 links, $v = 27$ C.C.; $l = 2$ Decimetr., $p = 0{,}56$ Grm. Also

$$[\alpha]j = \frac{\alpha v}{lp} = \frac{2\,.\,27}{2\,.\,0{,}56} = \frac{2700}{56} = \frac{337{,}5}{7} = 48^0{,}2$$

bei 15^0C. Dieser Zucker reducirt schon vor dem Kochen die alkalische Cu^2O^2-Lösung zu Cu^2O. Er wird durch Bleiessig nicht gefällt. Diese süsse Substanz kann mithin als ein Gemenge aus 3 Theilen Invertzucker und 1 Theil Linksfruchtzucker angesehen werden.

b) Das aus der alkoholischen Auflösung sich abscheidende klebrige süssliche fade Gummi wog bei 100^0C. getrocknet 0,885 Grm. $= 28{,}1\,^0/_0$; es reducirte rasch das Cu^2O^2 zu Cu^2O, fällte nicht Bleiessig; $\alpha = 5^0$

$$[\alpha]j = \frac{\alpha v}{lp} = \frac{5\,.\,27}{2\,.\,0{,}885} = \frac{135}{1{,}770} = 76^0{,}2 \text{ links.}$$

Es verhält sich wie ein Gemisch zu fast gleichen Mengen

Linksfruchtzucker — 106^0

und Gummiarabicum — 36

— 142

$$\frac{-142}{2} = -71^0$$

c) Die in Weingeist unlösl. Theile der Atraphaximanna wurden mit kaltem Wasser extrahirt, der Auszug eingedampft und bei 120^0C. getrocknet. Er war gelblich ins Bräunliche, reagirte neutral, löste sich in kaltem Wasser völlig, gab mit Bleiessig starke Fällung, nur unbedeutende Reduction des Cu^2O^2 zu Cu^2O (wohl von noch anhängendem Zucker) aber nach dem Kochen mit HCl kräftige Reduction des Cu^2O^2 zu Cu^2O. Also Arabin, dessen saure Reaction wohl durch vorhandene Alkalien abgestumpft war, seine Menge betrug 0,255 Grm. bei 120^0C. getrocknet. Also 3,15 : 0,255 $= 100 : x = 8{,}1\,^0/_0$ Arabin.

d) Die in Weingeist und kaltem Wasser unlösl. Theile wogen bei 100^0 C. getrocknet 0,710 Grm. Also
3,15 : 0,71 = 100 : x = 22,5 Proc. Stärkemehl.

Digitized by Google

Traganthin oder Bassorin und Pflanzengewebe.

Beim Kochen mit Wasser gab diese Masse keinen consistenten Kleister, sondern eine schleimig klümprige Masse, gleich einem Gemenge von dünnem Kleister mit aufgequelltem Traganth; die davon abfiltrirte Flüssigkeit wurde aber intensiv blau gefärbt durch Jodwasser. Mit verdünnter Salzsäure gekocht, löste sich der grösste Theil des Bassorins und alles Stärkemehl auf, und die Lösung gab schöne Reaction auf Traubenzucker mit Cu^2O^2 in alkal. Lösung.

100 Th. d. Atraphaxismanna enthalten:

17,8	Proc.	linksdrehenden amorphen Zucker;
28,1	„	linksdrehendes süsslich fades klebriges Gummi;
8,1	„	eines durch Bleiessig fällbaren Gummis;
22,5	„	Stärkemehl, Bassorin und Pflanzenzellgewebe;
76,5	Proc.	
23,5	„	Wasser und Verlust.
100,0.		

Das süsslich schleimige Gummi (b) wurde in Wasser gelöst, mit einigen Tropfen Natronlauge versetzt gekocht, die heisse Lösung mit Essigsäure versetzt, so dass die Mischung sehr schwach sauer reagirte; jetzt gab Bleiessig darin einen dicken weissen Niederschlag, während in der wässrigen Lösung des nicht mit Alkali behandelten Gummis Bleiessig keine Fällung bewirkte. Es liesse sich dieses Verhalten so erklären, als wenn eine Verbindung von Syrupzucker mit Arabinsäure vorhanden gewesen wäre, die erst durch die Verseifung in arabinsaures Alkali, durch Bleiessig fällbar, zersetzt worden sei. (Man vergleiche auch das Verhalten des klebrigen süsslichen Gummis aus Alhagimanna).

7) Scheker tighal = Thierzucker, Nesterzucker, Schakar tigal; Schakar el ma-ascher. (Pharm. persica, 1681. S. 361.).

Wir verdanken Guibourt sorgfältige Angaben über die Bestandtheile der Trehala (Notice sur le Tréhala, Journ. d. pharm. et d. chimie 1858, 3. sér. tom. 34, p. 81—87)

und Berthelot die Entdeckung des eigenthümlichen Zuckers in derselben, der Trehalose. Chevrolat nennt das Insekt, welches die Trehala bildet Larinus subrugosus, Guibourt hingegen Larinus nidificans (Familie der Curculioniden). Decaisne bestimmte die Pflanze, von welcher Larinus das Material zur Bildung des Cocons entnimmt als eine Echinops (Fam. d. Cynareen). Guibourt fand in den Zweigresten desselben, welche die Trehala begleiten, in der That reichlich Stärkemehl. Die Larve des Larinus benagt die Zweige des Echinops, um sich von dem Zucker, Gummi und dem Stärkemehl, welches sie enthalten, zu nähren; aber der grösste Theil dieser Stoffe wird von ihr wieder herausgegeben, um zur Construction der Cocons zu dienen. Guibourt fand in 100 Theilen Trehala:

66,54	Gew.	Th.	Stärkemehl,
4,66	„	„	wenig lösliches Gummi,
28,80	„	„	Zucker (Berthelots Trehalose) u. bittere Substanz.
100,00.			

Von diesen Bestandtheilen müssen aber noch 4,6 Proc. Aschenbestandtheile und Sand abgezogen werden (nemlich 3 Proc. lösliche Salze: Kohlens., salzs. und schwefels. Alkalien, 1 Proc. unlösl. Salze: Kohlens. CaO und phosph. Eisenoxyd und 0,2 Proc. Quarzsand). Das Amylum der Trehala und der Echinops ist durch siedendes Wasser viel schwieriger veränderlich als das Kartoffelstärkemehl, wird aber wie dieses durch Jod gebläut (Guibourt).

Abbildung von Larinus maculatus Falderman und der Cocons desselben, der Trehala, ferner von Larinus mellificus Jekel nach Daniel Hanbury in London (Buchners Neues Repertorium f. Pharm. 1859, Bd. 8, S. 540).

Eine der Trehala ähnliche Substanz kommt in Indien als Schukhurool Aschur oder Schuckhur Pregal vor und zwar auf Calotropis gigantea; sie ist das Gehäuse von Larinus ursus Fabr., des Guttigal der Eingebornen. (Archiv d. Pharm. Oct. Nov. 1867, S. 150.). Ueber Trehala, Trikala, persichen Nesterzucker, vergl. Archiv d. Pharm.

1865. Bd. 124, S. 126; 1867, Bd. 132, S. 150. Ueber Schikere Tihal, ebend. 2. R. Bd. 135, S. 275.

Eine Probe Trehala, welche ich der Güte des Hrn. Prof. Dr. Flückiger in Bern verdanke, wurde benutzt, um nach Berthelot's Vorschrift durch Auskochen mit Weingeist die Trehalose abzuscheiden (welche Abscheidung Hr. Assistent A. Burgemeiter übernahm).

a) 0,158 Grm. bei 100° C. getrocknete, in farblosen glänzenden Kryställchen erhaltene Trehalose zeigten in einer wässrigen Lösung von 27 C.C. bei 15° C. eine Drehung von 2,75 nach Rechts; Länge des Rohres 200 M.M.

Daraus folgt $[\alpha]j = \frac{\alpha\ v}{l\ p} = \frac{2{,}75\ .\ 27}{2\ .\ 0{,}158} = 234{,}^0968$ Rechts.

b) 0,189 Gramm bei 100°C. getrocknete Trehalose gaben unter denselben Verhältnissen 3° Drehung nach Rechts.

Also $[\alpha]j = \frac{3\ .\ 27}{2\ .\ 0{,}189} = 214^0{,}28$ Rechts.

Das Mittel beider Versuche $= \frac{234{,}968 + 214{,}280}{2}$

$\frac{449{,}248}{2} = 224^0{,}624$ Rechts.

Berthelot fand für Trehalose $C^{24}H^{22}O^{22}$ $[\alpha]j = 220^0$ Rechts. Die kleine Differenz unserer Beobachtung ist wohl eine Folge der kleinen Mengen von Material, welche uns für die Prüfung zu Gebote stand. Jedenfalls ist die Trehalose verschieden von der Mykose des Mutterkorns, für welche Mitscherlich $[\alpha]j = 173^0{,}2$ Rechts fand (für $C^{24}H^{22}O^{22} + 4\,HO$). Krystallisirte Mykose, welche unter meiner Leitung von meinem früheren Assistenten H. Leopold Stahl aus frischem Mutterkorn abgeschieden worden war, gab mir am 2. August 1866 folgende Resultate:

0,5 Grm. lufttrockne krystallisirte Mykose, in Wasser zu 27 C.C. Flüssigkeit gelöst, bei 18° Cels.; Länge des Rohres 200 M.M.; $\alpha = 6{,}25$ bis 6,5; Mittel 6,375 oder abgerundet $6^0{,}4$ Rechts. $[\alpha]j = \frac{6{,}4\ .\ 27}{2\ .\ 0{,}5} = 172^0{,}8$ Rechts, welche Zahl mit der Mitscherlichschen bei Abrundung der Decimalen übereinstimmt.

4*

Die Trehala enthält reichliche Mengen von Amylum in durch Jod blauwerdenden geformten Körnchen, was schon Guibourt erkannt hatte. Die Natur des Gummis in derselben zu ermitteln, erlaubte die geringe Menge des letzteren nicht.

8) Biblische Manna.

Die gewöhnliche Mannaflechte der tartarischen Wüste, der Kirgisensteppen, Persiens, Kleinasiens, der Krim, bei Konstantinopel, endlich in der Sahara ist Lichen esculentus Pallas, Synon. Parmelia esculenta Pallas, Lecanora esculenta Pallas, Lecanora desertorum Krempelhuber (Archiv d. Pharm. 1868, 2 R. 134 Bd. S. 263.).

Die Türken nennen dieselbe Küdret bogdhasi, Wundergetreide. Ueber einen Mannaregen bei Karput in Kleinasien im März 1864, siehe Archiv d. Pharm. 2. R. 127. Bd. S. 284. Nach Friedemann Göbel enthält Lecanora esculenta Pallas 23 Proc. Flechtengallerte, 65,91 Proc. oxalsauren Kalk, 1,73 Proc. in Aether lösliche Stoffe, nemlich Chlorophyll und kratzend schmeckendes Weichharz, 2,5 Proc. Inulin, 3,25 Proc. Flechtensäuren, 1,75 Proc. in Weingeist lösliches geschmackloses Weichharz und 1 Proc. bittre Substanz.

Eine vom Herrn Prof. Haussknecht erhaltene Probe der Mannaflechte aus Persien, als Chlorangium Jussuffii bezeichnet, zeigte warzige halbkugelige Gestalten, aussen schmutzgelbbraun, innen weiss mehlig. Mit Wasser gekocht, erkalten gelassen, mit Jodwasser gemischt keine Bläuung, also Abwesenheit von Amylum. Mit Natronkalk geglüht kräftige Entwicklung von Ammoniak und brenzlichöligen widrigriechenden Dämpfen (also Reichthum an Eiweisssubstanzen). Mit verdünnter Salpetersäure ausgekocht, das Filtrat mit überschüssigem essigsauren Natron vermischt deutliche Abscheidung von oxalsaurem Kalk. Geschmack war an der Flechte nicht wahrzunehmen. Die ebenbeschriebenen Proben mit der Mannaflechte führte das Institutsmitglied, Herrn Friedrich Kessel aus Sonneberg, unter meiner Aufsicht aus.

Digitized by Google

Der weisse Ueberzug auf getrockneten Zwetschen

soll nach M. Hebberling in Darmstadt (Gewerbeblatt f. d. Grossh. Hessen 1870. S. 116; daraus in Böttgers polytechn. Notizblatt Nr. 10. 1870. S. 157) aus Fruchtzucker bestehen. Einem dortigen Kaufmanne wurden solche mit einem weissen Ueberzuge versehenen Früchte als ungeniessbar (weil mit Milben bedeckt) zurückgesendet und Hebberling desshalb veranlasst, die Sache näher zu prüfen. Die fragliche Sorte Zwetschen war ausnehmend süss, die meisten Früchte (sie stammten aus der 1868ger Ernte) waren mit einer an einigen Stellen oft fast millimeter-dicken Kruste überzogen, so dass sich Material für die mikroskopische Untersuchung in ausreichender Fülle bot. Vorsichtig wurde, ohne die Oberhaut zu verletzen, etwas davon abgeschabt und auf dem Objektträger mit Wasser zusammengebracht; fast die ganze Menge der Substanz löste sich auf, und unter dem Mikroskope konnte auch bei sehr starker Vergrösserung keine Spur von lebenden oder todten Milben entdeckt werden. Der geringe, unlösliche Rückstand bestand wesentlich aus kleinen Mineraltrümmern, einzelnen Pilzfäden und Pilzsporen, Pflanzenüberresten und einigen Stärkekörnern, die wässrige Lösung des Ueberzugs reducirte die Fehling'sche Kupferlösung und wurde desshalb als wesentlich aus „Fruchtzucker" bestehend angenommen.

Hebberling kaufte nun an 4 verschiedenen Orten gedörrte Zwetschen, die einen mehr oder weniger starken weissen Ueberzug hatten, und fand nirgendswo lebende Wesen auf denselben. Durch den Geschmack aber liess sich leicht constatiren, dass die Menge der inkrustirenden Substanz einen Maassstab für die Güte der Früchte abgab; je weisser nemlich die Zwetsche, desto süsser war sie auch.

Es ist schade, dass Herr Hebberling seine mikroskopische Untersuchung nicht auch auf die Theilchen des weissen Ueberzugs der Zwetschen gerichtet hat, bevor er dieselben mit Wasser behandelte. Er würde dann gefunden haben, dass dieselben aus schön ausgebildeten Kryställ-

Digitized by Google

chen des Traubenzuckers gebildet sind und nicht aus dem amorphen „Fruchtzucker.“ In der Sammlung des chemisch-pharmaceutischen Instituts befindet sich ein Glas mit gedörrten Zwetschen aus dem Jahre 1838, auf welchem von Wackenroder's Hand verzeichnet steht „Traubenzucker auf Zwetschen.“

Auch eine Portion „Zwetschenmuss“ derselben Sammlung meines Instituts ist von Traubenzuckerkryställchen massenhaft durchsetzt. Vom Hr. Oberappellationsrath Eberhardt hier erhielt ich vor einigen Jahren ebenfalls solche mit weissem Ueberzuge versehene gedörrte Zwetschen zur Untersuchung und fand sie ebenfalls mit Traubenzucker-Kryställchen überzogen.

Ch. Gerhardt bemerkt in seinem Traité de chim. organ. tom. II. pag. 553 über die Umwandlung des Fruchtzuckers in Traubenzucker: lorsqu'on abandonne longtemps à elle-même une solution syrupeuse de sucre incrystallisable, elle dépose peu à peu de petits grains crystallisés de Glucose (sucre de raisin); ce produit, desséché à 100⁰ présente la même composition, que le sucre incrystallisable ($C^{12}H^{12}O^{12}$), à la même temperature, mais il tourne à droite le plan de polarisation.“

Nach L. Gmelin's Handb. der Chemie Bd. 7 (1862) S. 768 ist aber die Annahme, dass Linksfruchtzucker durch Molekularveränderung in Rechtstraubenzucker überzugehen vermöge, durch Dubrunfaut widerlegt worden.

Jena, den 28. Mai 1870. *H. L.*

III. Toxikologie.

Ueber Wachsstockfarben.

Von Julius Müller, Apotheker in Breslau.

Da der Apotheker, namentlich der in kleinen Städten, gewiss die Pflicht hat, in sanitätspolizeilicher Hinsicht gleichsam Aufsichtsbehörde zu sein, so will ich auf eine Gewissenlosigkeit aufmerksam machen, die meiner Ansicht nach nicht streng genug gerügt werden kann.

Ich erhielt zur Untersuchung verschieden gefärbte Wachsstocksorten „weiss, schwarz, gelb, orange, blau, zweierlei roth und grün.“ —

Das weisse Wachs gab auf Platinblech erhitzt einen nur höchst unbedeutenden Rückstand und löste sich in heissem Aether völlig auf; es war also reines gebleichtes Wachs, ohne jeden Farbenzusatz.

Das gelbe Wachs zeigte auf Platinblech erhitzt einen gelben Rückstand, der sich in Kalilauge leicht zu einer gelben, durch Schwefelwasserstoffwasser sofort schwarz fällenden Flüssigkeit löste; es war also als Färbemittel Chromgelb — chromsaures Bleioxyd — verwandt worden, eine hier entschieden nicht giftige Farbe, da ich das Blei im verkohlten Dochte als chromsaures Bleioxyd wiederum völlig nachweisen konnte.

Das orange Wachs zeigte ganz dieselbe Reaction wie das gelbe; es war also mit sogenanntem Chromzinnober, — basisch chromsaurem Bleioxyd — gefärbt. Aus dem angeführten Grunde ist selbstverständlich auch diese Farbe hier als völlig unschädlich zu bezeichnen. —

Das blaue Wachs hinterliess auf Platinblech erhitzt einen schönen blauen Rückstand, der mit Salzsäure über-

Digitized by Google

gossen sich unter Schwefelwasserstoffentwickelung zu einer farblosen, mit Ammoniak einen weissen gallertartigen Niederschlag gebenden Flüssigkeit löste. Der Farbstoff war also blaues Ultramarin — völlig unschädlich. —

Das schwarze Wachs gab nach anhaltendem Erhitzen auf Platinblech einen weissen Rückstand, der in Salzsäure sich löste. Die Lösung erzeugte in angesäuerter molybdänsaurer Ammoniaklösung die bekannte Phosphorsäure-Reaction; es war das schwarze Wachs also mit Ebur ustum gefärbt.

Das rothe Wachs und zwar das dunklere war mit Carmin gefärbt. Es gab auf Platinblech erhitzt fast gar keinen Rückstand. Mit heissem Aether ausgezogen, hinterliess das Wachs einen rothen Farbstoff, der sich in Salmiakgeist mit prachtvoll rother Farbe löste; Carmin ist selbstverständlich völlig unschädlich.

Das hellere rothe Wachs war ebenfalls beim Erhitzen fast völlig flüchtig. Nach dem Lösen des Wachses in heissem Aether blieb ein rother Farbstoff, von dem ein Theilchen mit ammoniakalischer Silberlösung übergossen, schwarz wurde und von dem ein anderes Theilchen in Königswasser gelöst, die Lösung abgedampft und der Rückstand mit Wasser aufgenommen, die charakteristischen Quecksilber-Reactionen gab. Der Farbstoff war also Zinnober — an sich nicht giftig, ist derselbe gerade hier gewiss als nicht unschädlich zu bezeichnen, da beim Erhitzen des Zinnobers unter Zutritt der Luft Quecksilber frei wird. Ein kleiner Wachsstock für 1 Sgr., der ungefähr $1\frac{1}{2}$ Stunde brennt, enthielt $1\frac{1}{2}'$ rothen mit Zinnober gefärbten Zug; in demselben fand ich 0,12 Gr. Zinnober, dies entspricht etwas über 0,10 Gr. metallischem Quecksilber. Ganz unvergleichlich schädlicher und mit allen Mitteln zu verfolgen aber ist

das grüne Wachs, welches mit Schweinfurter Grün oder einer anderen arsenikalischen Kupferfarbe gefärbt ist. Leicht konnte ich mich in dem mir zur Untersuchung gegebenen Wachsstockzug von der Anwesenheit einer Arsenikfarbe überzeugen. Nur eine kleine Menge

Digitized by Google

von demselben in den Marsh'schen Apparat gebracht, gab die deutlichste Arsen-Reaction; ja ich brauchte blos den Wachsstock anzuzünden, eine Porzellanschaale über die Flamme zu halten, nach 3 Minuten langem Brennen die Schaale mit Salzsäure zu befeuchten und dann Schwefelwasserstoffwasser zuzufügen, so erhielt ich den deutlich gelben Niederschlag von Schwefelarsen. — Um mich zu überzeugen, wie bedeutend die zum Färben angewandte Menge des Schweinfurter Grüns oft ist, verschaffte ich mir unter Andern einen bunten kleinen Wachsstock für 1 Sgr., derselbe brennt $1\frac{1}{2}$ Stunden lang und enthielt $1\frac{1}{2}'$ grünen Zug. Die vom Docht abgezogene Menge des grünen Wachses betrug 2,4 Gr. und in demselben waren 0,24 Gr. d. s. 10% Schweinfurter Grün; diese 0,24 Gr. entsprechen 0,13 arsenige Säure, nach altem Gewicht also $2\frac{1}{6}$ Gr. Bedenkt man nun, dass einige Gran arsenige Säure genossen bisweilen tödtlich wirken und dass beim Verbrennen des grünen Wachsstockes alle arsenige Säure — so hier also 0,13 Gr. — in die Luft gelangt, so ist trotz der grossen Vertheilung beim Verbrennen in Zimmern doch wahrlich die Gefährlichkeit eine ganz erhebliche und das Verbot, Wachsstöcke mit Schweinfurter Grün färben zu dürfen, ein gewiss wünschenswerthes.

Breslau, den 21. Mai 1870.

Digitized by Google

B. Monatsbericht.

I. Physik und Chemie.

Chemische Zersetzungen durch das Licht.

Wenn man nach Tyndall einen starken Strahl elektrischen Lichtes durch ein Rohr mit Luft leitet, die mit dem Dampf von salpetrigsaurem Amyloxyd geschwängert ist, so zeigt sich eine Wolke, indem der Dampf durch das Licht eine Zersetzung erleidet. Tyndall erklärt diess so, dass die Lichtwellen den in steter oscillirender Bewegung befindlichen Atomen des Aethers einen Impuls geben, der diese Bewegung verstärkt und selbst zu einer Trennung derselben Anlass giebt. Somit wird die bisherige Verbindung aufgehoben und eine neue chemische Substanz gebildet, die dem Auge sichtbar ist. Setzt man in gleicher Weise den Dampf von salpetrigsaurem Butyloxyd, zuvor mit Salzsäure vermischt, der Einwirkung des elektrischen Lichtes aus, so zeigt sich in dem Rohre alsbald eine prachtvolle blaue Farbe, die ebenfalls auf eine Zersetzung des Aethers hinweist. Die Salzsäure kommt in diesem Falle dem Lichte durch prädisponirende Verwandtschaft zu Hülfe, ebenso wie die Verwandtschaft der Pflanzen zum Kohlenstoff die Zersetzung der atmosphärischen Kohlensäure durch das Licht unterstützt. Die blaue Farbe im Rohr entsteht daher, dass die sehr kleinen Theile des neugebildeten Zersetzungsproducts zunächst nur die brechbarsten Strahlen des Lichts, d. h. eben die blauen reflectiren; später, wo jene sich mehr gehäuft haben, werden auch die andern Lichtstrahlen in ihrer Bewegung angehalten und damit geht das Blau in Farblosigkeit über. Die blaue Farbe des Himmels kann man sich in ähnlicher Weise durch die Gegenwart unendlich kleiner Tropfen in der Atmosphäre erklären. So auch die Polarisation des Lichts. (*Pharmaceut. Journ. and Transact. 1869. Sec. Ser. Vol. X. Nr. VIII. p. 493.*).

Wp.

Neues Licht für photographische Zwecke.

Nach den „Photographischen Mittheilungen“ von Dr. Herm. Vogel hat Dr. Monkhofen ein neues Licht für photographische Zwecke entdeckt, welches er zu seinen Vergrösserungen anwendet und welches durch Titanoxyd hervorgebracht werden soll, das im Knallgasgebläse glühend gemacht wird. (*L. I. Z. Nov. 1869.*).

R.

Neues Verfahren, das Stossen siedender Flüssigkeiten zu verhindern.

Es ist vorgeschlagen worden, durch die betreffende Flüssigkeit einen elektrischen Strom zu leiten, welcher eine Gasentwicklung darin hervorbringt, die der Destillation förderlich ist; aber dazu ist nöthig, dass die Flüssigkeiten die Elektricität gut leiten, was nicht immer der Fall ist. Müller hilft dem dadurch ab, dass er durch den Tubus der Retorte ein Rohr einführt, das, zum Capillarrohr ausgezogen, bis auf den Boden derselben reicht und am andern Ende durch ein Kautschukrohr mit einem Gefässe in Verbindung steht in dem Kohlensäure oder Wasserstoff erzeugt wird. Statt dieser Vorrichtung bringt er auch unter Umständen ein kleines Stück Natriumamalgam, oder wenn die Flüssigkeit sauer ist, ein Stückchen Natrium-Zinn hinein, welche die das gefahrlose Destilliren befördernde Gasentwicklung in hinreichendem Maasse veranlasst.

Schumann schlägt vor, ein $1/_8$ Zoll weites Glasrohr an einem Ende zu schliessen und zu einem kurzen Haken zu biegen. Das Rohr ist so lang, als die Retorte tief ist, und reicht bis auf den Boden derselben. Es wird am Stöpsel des Tubulus mittelst Zinn-Draht befestigt und, nachdem die Retorte mit der zu destillirenden Flüssigkeit gefüllt worden, mit dem offenen Ende eingesenkt. Die im Rohr befindliche Luft dehnt sich beim Erwärmen der umgebenden Flüssigkeit aus und tritt in Blasen an den Boden der Retorte, so dort die regelmässige Dampfentwicklung begünstigend. (*Pharmaceutisches Journ. and Transact. Septbr. 1869. Sec. Ser. Vol. XI. Nr. III. p. 151 und American Journ. of Pharmacy. Vol. XLI. Nr. VI. p. 527.*).

Wp.

Digitized by Google

Leichtentzündliche Mischungen.

Man mischt eine Lösung von Phosphor im Chlorschwefel mit einer solchen im Schwefelkohlenstoff. Fügt man diesem Gemisch ein wenig Ammoniak zu, so findet eine lebhafte Deflagration statt, zuerst ein plötzlicher Flammenstrom, dann eine regelmässige, nach und nach abnehmende Verbrennung des Phosphors und Schwefels.

Diese Phosphorlösungen sind einigermassen gefährlich aufzubewahren. Man kann sie unschädlich machen, d. h. den Phosphor daraus entfernen durch Schütteln mit einer Lösung von Kupfervitriol oder von Bleioxyd in Kalilauge.

Wenn man ein mit Benzin gefülltes und ein Kügelchen Kalium enthaltendes Gläschen unter Wasser zerbricht, so entsteht gleichfalls eine Flamme, indem sich das Metall oxydirt und das auf der Oberfläche schwimmende Benzin zur Entzündung bringt. (*Pharmac. Journ. and Transact. Octbr. 1869. Sec. Ser. Vol. XI. Nr. IV. p. 231.*). *Wp.*

Stickgas

erhält man nach Levy mit Leichtigkeit durch Erhitzen von doppeltchromsaurem Ammoniak in einer Retorte; es bleibt grünes Sesquioxyd zurück $(H^4NO,Cr^2O^6) = Cr^2O^3 + 4HO + N$. (*Pharmac. Journ. and Transact. Novbr. 1869. Sec. Ser. Vol. XI. Nr. V. p. 293.*). *Wp.*

Stickoxydulgas

wird von Wasser bei einer Temperatur von 4—5° und gewöhnlichem Luftdruck zu gleichem Volumen, bei erhöhtem Druck zu mehren Volumen absorbirt. Die Lösung schmeckt angenehm süss und theilt diesen Geschmack Wein und andern Flüssigkeiten mit. Sie soll eine stimulirende und eröffnende Wirkung haben und wird in England schon hin und wieder in grossem Maassstabe bereitet. Aether absorbirt von dem Gase bei — 12° sein achtfaches Volumen und wird dadurch viel flüchtiger. Man würde eine solche Lösung mit Vortheil zu localer Anästhesie benutzen können wegen der beträchtlichen Verdunstungskälte. Eine Mischung von Alkohol und Aether mit Stickoxydul gesättigt, zu einigen Tropfen auf Baumwolle in hohle schmerzende Zähne gebracht, geben sofort

Digitized by Google

Linderung. Beim Einathmen bringt sie eine angenehme Empfindung hervor und hat nicht den oft reizenden Geschmack der Aetherinhalationen. (*Pharmaceut. Journ. and Transact. Octbr. 1869. Sec. Ser. Vol. XI. Nr. IV. p. 230.*). *Wp.*

Reinigung der aus Gaswasser bereiteten Ammoniaksalze.

Durch längeres Kochen der mit Salzsäure oder Schwefelsäure übersättigten Flüssigkeit werden zunächst die flüchtigen Kohlenwasserstoffe entfernt; es bleiben aber noch theerartige Stoffe zurück, die den Salzen einen unangenehmen Geruch geben. Diese beseitigt man, indem die saure Salzlauge mit etwas schwefelsaurem Eisenoxyd zum Kochen erhitzt und dann so lange mit einer verdünnten Lösung von übermangansaurem Kali versetzt wird, bis eine abfiltrirte und mit Alkali neutralisirte Probe einen Tropfen Chamäleonlösung nicht mehr entfärbt. Jetzt schlägt man durch einen geringen Ueberschuss von Alkali die Metalloxyde nieder, welche alle verunreinigenden Stoffe mit sich niederreissen. (*Pharmaceut. Journ. and Transact. Octbr. 1869. Sec. Ser. Vol. XI. Nr. IV. p. 215.*). *Wp.*

Blei im Ferrum pulveratum.

Nach neuern Wahrnehmungen kömmt jetzt das Eisenpulver häufig mit Blei verunreinigt vor. Nach Hagar prüft man dasselbe auf folgende Weise: Man übergiesst 0,5 Grm. Eisenpulver mit einigen C.C. Wasser, setzt dann nach und nach 4 C.C. 25 Proc. Salzsäure, später 3 C.C. Salpetersäure zu, dampft nach erfolgter Lösung auf ca. $^1/_4$ Vol. ein, giebt dazu einige Tropfen Aetzammoniak, so dass die saure Reaction ziemlich aufgehoben wird, sodann fügt man 5 — 6 Grm. Natronacetat in 35 — 40 C.C. Wasser gelöst zu, kocht 4 — 5 Minuten, filtrirt und prüft das Filtrat mit Kali chromic. flav. Je nach der Menge des vorhandenen Bleies entsteht sofort oder nach mehren Minuten eine gelbe Trübung oder ein gelber Niederschlag. (*Pharmaceut. Centralhalle. Nr. 13 v. 31. März 1870.*). *C. Schulze.*

Digitized by Google

Natürlicher Zinnober auf Borneo.

Auf Borneo sind ausgedehnte Lager natürlichen Zinnobers entdeckt worden. Nach den in London vorgezeigten Proben soll er dem feinsten künstlichen Zinnober an Reinheit gleich kommen. Man schliesst auf das Vorhandensein sehr reicher Quecksilbergänge auf der Insel und die Bestätigung wäre um so wichtiger, als der Bedarf an Quecksilber ausserordentlich gestiegen ist, die Quecksilbergruben von Almaden aber in neuester Zeit an Ergiebigkeit sehr abnehmen. *R.*

Verbesserung der Methode, das Silber auf nassem Wege zu bestimmen; von Stas.

Die Methode der Silbertitrirung von Gay-Lussac hat den Fehler, dass sich immer etwas Chlorsilber in der Flüssigkeit, in welcher es niedergeschlagen wird, löst. Diese Lösung giebt sowohl mit Silberlösung als mit Salzsäure einen Niederschlag, dessen Menge bei gewöhnlicher Temperatur zwischen 1 und 6 Tausendstel auf 100 C. C. Flüssigkeit schwankt.

Dieser Fehler wird vermieden, wenn man zur Ausfällung des Silbers das Chlor durch Brom ersetzt, sonst aber die Methode in ihrer ganzen Einfachheit beibehält. (*Aus Compt. rend. t. 67, p. 1107 im Journ. f. pr. Ch. 1869. I. Bd. S. 383.*).

B. E.

Ueber festen Schwefelkohlenstoff.

Flüssige Kohlensäure durch Abkühlung in den starren Zustand überzuführen gelingt nicht, während es leicht ist, durch rasches Verdampfen der flüssigen Kohlensäure einen Theil derselben in den festen Zustand überzuführen. Den analog constituirten Schwefelkohlenstoff im festen Aggregatzustand zu erhalten, war bisher nicht gelungen, obwohl dies nach den Angaben von O. Wartha leicht gelingt. Leitet man auf die Oberfläche des in einem gläsernen Gefässe befindlichen Schwefelkohlenstoffs einen kräftigen trocknen Luftstrom und hält ein Thermometer in die Flüssigkeit, so beobachtet man, dass sich schon bei einer Temperatur von einigen Graden über 0^{0} an den inneren Wänden des Gefässes und an den

Digitized by Google

aus der Flüssigkeit herausstehenden Theilen des Thermometers fester Schwefelkohlenstoff als schneeartige Kruste niederschlägt. Die Temperatur der Flüssigkeit sinkt rasch bis — 17 — 18°C. Es verdichten sich denn auch an der Oberfläche blumenkohlartige weisse Massen, welche in der Flüssigkeit schwimmen; die Flüssigkeit verschwindet nach und nach, während das vom Schwefelkohlenstoff umgebene Thermometer constant — 12° zeigt, solange noch Schwefelkohlenstoff vorhanden ist. Der feste Schwefelkohlenstoff hält sich verhältnissmässig lange bei gewöhnlicher Temperatur, zeigt dann einen ganz eigenthümlich aromatischen Geruch und ist schwerer entzündlich, als im flüssigen Zustande. Derselbe lässt sich ganz vortrefflich verwenden, um für Laboratoriumszwecke Eis von niedriger Temperatur zu bereiten. Man setzt dem in einer Glasschale befindlichen Wasser einige C.C. CS^2 hinzu und treibt durch dasselbe vermittelst des Tretblasebalgs einen kräftigen Luftstrom hindurch. Das Wasser erstarrt in kurzer Zeit, bisweilen auch ein Theil des hinzugesetzten CS^2, während die Temperatur auf — 13° sinkt. (*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. III. Jahrgang. Nr. 2.*). *Sch.*

Ueber ein neues Chloral.

Beim Einleiten von trocknem Chlor in stark abgekühlten Aldehyd erhält man eine kaum noch flüssige Masse, welche, der Destillation unterworfen, zum grösten Theil zwischen 160 — 180° übergeht; nach wenigen fractionirten Destillationen siedet die Hauptmenge des Productes zwischen 163 — 165°C. Das so erhaltene Product bildet eine farblose ölige Flüssigkeit, welche mit grosser Begierde Wasser anzieht. Setzt man Wasser hinzu und rührt stark um, so bildet sich unter Erwärmung ein krystallinisches Hydrat. Mit Alkohol verbindet sich die Flüssigkeit ebenfalls. Der neue Körper charakterisirt sich hierdurch als ein Chloral. Die Analyse desselben ergab Zahlen, aus denen die Formel des Crotonchlorals und auch die des Butylchlorals hergeleitet werden kann, doch sind die Entdecker des neuen Chlorals, Krämer und Pinner, geneigt, dasselbe für Crotonchloral zu halten. Das Crotonchloral verbindet sich, wenn auch nicht so schnell, wie das gewöhnliche Chloral, mit Wasser zu einem festen Hydrat, welches sich leicht aus Wasser umkrystallisiren lässt.

Digitized by Google

Mit Wasserdämpfen geht das Crotonchloralhydrat sehr leicht über, löst sich leicht in Alkohol und greift in Dampfform stark die Schleimhäute und die Augen an. Es schmilzt bei 78°C. Wird das Hydrat oder das Crotonchloral selbst mit verdünnter Kalilauge versetzt, so tritt unter Erwärmung Zersetzung ein. Es scheidet sich am Boden des Gefässes eine schwere ölige Flüssigkeit ab, das Allylchloroform, welches sich aber nur momentan bildet und sich sofort weiter zersetzt. Das vollkommen trockne Allylchloroform siedet bei 79—80° und ist frei von Salzsäure, aber schon nach kurzer Zeit spaltelt sich Salzsäure ab und es entsteht eine nach Phosgen riechende Substanz. Bei der Behandlung mit rauchender Salpetersäure erhält man ähnlich wie aus dem gewöhnlichen Chloral die Trichloressigsäure, hier die Trichlorcrotonsäure, welche bei 234—236° siedet und allmählig krystallisirt. Die Analysen der Säure führen zu der Formel $C^4H^3Cl^3O^2$. (*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. Mai 1870.*).

Sch.

Ueber eine dem Borneocampher homologe Verbindung.

Aus dem Patchouliöl scheidet sich nach einigem Stehen, schneller bei Zusatz von Chlorcalcium, ein krystallinischer Körper ab, der sogenannte Patchoulicampher, der nach Gal (Compt. rend.) mit dem Borneocampher homolog ist.

Er besitzt die Formel: $C^{30}H^{28}O^2$, schmilzt zwischen 54 und 55°C. und siedet bei 290°C.

Der Körper ist unlöslich in Wasser, löslich in viel Alkohol und Aether, aus denen er sich bei langsamer Verdunstung in grossen regelmässigen hexagonalen Prismen mit aufgesetzten sechsseitigen Pyramiden ausscheidet.

Das Patchouliöl, aus welchem sich der Campher abgeschieden hatte, war ebenso zusammengesetzt; beide sind wahrscheinlich isomer. (*Journ. f. pr. Ch. 1869. II. Bd. S. 182—183.*).

B. E.

Ueber die Oxydationsproducte des Paraffins.

C. H. Gill und Ed. Meusel haben ein Paraffin von 56° Schmelzpunkt, der sich bei wiederholtem Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff auf 60° erhöhte, in Bezug auf die

Digitized by Google

Natur seiner Oxydationsproducte untersucht. Das Paraffin war augenscheinlich ein Gemisch verschiedener Kohlenwasserstoffe. Seine Zusammensetzung war 85,5 Proc. C, 14,9 Proc. H.

Nach Tage langem Kochen mit Schwefelsäure und Kalibichromat und Sättigen mit Soda wurden Seifen erhalten, unter deren Säuren die Cerotinsäure bestimmt wurde.

Ausser dieser waren noch eine Anzahl niedriger stehender Säuren derselben Reihe (s. g. Fettsäuren) entstanden, darunter die Essigsäure in reichlicher Menge.

Salpetersäure wirkt langsam in ähnlicher Weise auf Paraffin ein. Beim Untersuchen der Seifen wurden Zahlen erhalten, die wieder auf etwas unreine Cerotinsäure schliessen liessen.

Gleichzeitig waren auch eine Menge niederer Säuren der Reihe gebildet, unter denen Essig-, Butter-, Baldrian- und Oenanthylsäure, namentlich die letztere reichlich.

Beim Destilliren der zur Oxydation gebrauchten Salpetersäure ging Blausäure über, und es trat von neuem heftige Reaction ein. Aus dem Rückstande liess sich nun fast reine Bernsteinsäure und Anchoinsäure gewinnen.

Letztere Säure betrachten die Vff. als ein Oxydationsproduct der Cerotinsäure. (*Aus Journ. Chem. Soc. im Journ. f. pr. Ch. 1869. II. Bd. S. 101—102.*) *B. E.*

Bernsteinlösung.

Eine Auflösung von 1 Th. Bernstein in 1 $^1/_2$ Th. Schwefelkohlenstoff giebt einen guten, rasch trocknenden Kitt. (*Pharmac. Journ. and Transact. Octbr. 1869. Sec. Ser. Vol. XI. Nr. IV. p. 231.*) *Wp.*

Entdeckung von fetten Oelen in vegetabilischen Substanzen.

Man behandelt nach Warren die durch Auspressen der Substanz erhaltene Emulsion zunächst mit Salzsäure, wodurch Kautschuk abgeschieden wird, wenn es etwa vorhanden ist. Es sammelt sich auf der Oberfläche und wird abgenommen. Dann schüttelt man die Flüssigkeit mit Schwefelkohlenstoff, digerirt eine Weile und sondert denselben. War fettes Oel vorhanden, so entsteht jetzt durch einige Tropfen Chlorschwe-

Digitized by Google

fel in dem Schwefelkohlenstoff ein körniger, in Aether und Chloroform unlöslicher Niederschlag, der je nach dem Oel überdiess gewisse charakteristische Verschiedenheiten zeigt.

In einigen Fällen ist es besser, die betreffende Substanz mit absolutem Aether auszuziehen und das Kautschuk durch ein wenig Alkohol abzuscheiden. Harte salzige Körper zieht man direct mit Schwefelkohlenstoff aus. (*Pharmaceut. Journ. and Transact. Octbr. 1869. Sec. Ser. Vol. XI. Nr. IV. p. 214.*).

Wp.

Das Appert'sche Klärpulver (Pulverine)

zum Schönen des Weins ist nach Neubauer's Untersuchung Nichts weiter als ein gepulverter, ganz schlechter unreiner Tischlerleim; Preis pro $^1/_2$ Kilogrm. in Deutschland 4 Fr. 50 Ct.; wirklicher Werth einige Silbergroschen.

Hbg.

Ueber Atractylsäure.

Lefranc (Compt. rend.) hat aus der Wurzel von Atractylis gummifera das Kalisalz dieser neuen Säure dargestellt. Die Atractylsäure ist farb- und geruchlos, von sehr saurem zusammenziehenden und zugleich bittern und süssen Geschmack. Zum Sieden erhitzt, bildet sie Schwefelsäure, Valeriansäure, Zucker und Harz. Sie ist dreibasisch. Das in der trocknen Wurzel zu 0,5 pC. vorkommende Kalisalz hat die Formel: $2KO, HO, C^{60}H^{52}O^{20}, S^4O^{12}$. (*Journ. f. pr. Ch. 1869. II. Bd. S. 181—182.*).

B. E.

Die im Saft der Melonen enthaltenen Süssstoffe.

Die zuckerartigen Substanzen oder solche Körper, aus welchen dieselben gebildet werden, sind nach Commaille (Compt. rend.) viel zahlreicher und von verschiedeneren Eigenschaften, als man bisher annahm. Wenn man den Saft der Melonen zu verschiedenen Zeiten ihrer Entwickelung untersucht, so findet man bald linksdrehende, bald rechtsdrehende Zuckerstoffe von den verschiedensten Eigenschaften, ferner eine Substanz, die mit dem Linksfruchtzucker identisch

Digitized by Google

zu sein scheint und endlich noch Körper von anderen Eigenschaften. Vf. hält die Frage nach den Kohlenhydraten für eine sehr schwierig zu beantwortende, da dieselben fortwährend Umwandlungen ausgesetzt seien. (*Journ. f. pr. Ch. 1869. II. Bd. S. 255.*). *B. E.*

Prüfung der Chinarinden auf Alkaloïde.

Man digerirt 200 Gran der Rinde mit etwa $^1/_2$ Drachme zweifach schwefelsauren Kalis, in Wasser gelöst, einige Stunden lang, fügt dann erst einige Tropfen Salzsäure und nachher noch etwa 3 Unzen schwach angesäuerten Wassers hinzu, womit die Digestion 24 Stunden fort gesetzt wird. Dann wird filtrirt, mit saurem Wasser ausgewaschen und zu dem Filtrat eine Mischung von essigsaurem Bleioxyd u. essigsaurer Thonerde hinzugefügt, welche alle Farbstoffe völlig niederschlägt. Man filtrirt wieder, concentrirt und schlägt mit Aetznatron nieder. Die vorhandenen Alkaloïde (Chinin) kann man direct durch Schütteln mit Aether ausziehen, oder man mischt den Niederschlag mit Gyps und extrahirt den trocknen Kuchen mit Aether. Der Gehalt an Alkaloïd ergiebt sich durch Vergleichung des Fluorescenzgrades mit eigens zu diesem Zweck bereiteten Chininlösungen von bestimmtem Gehalt. (*Pharmac. Journ. and Transact. Octbr. 1869. Sec. Ser. Vol. XI. Nr. IV. p. 219 ff.*). *Wp.*

Ueber die Oxydation des Cinchonin's und die wahrscheinliche Existenz eines neuen Alkaloïd's in den Chinarinden von Caventou und Willm.

Wenn eine kalt gesättigte Lösung von übermangansaurem Kali tropfenweise zu einer kalten saueren Lösung von schwefelsauren Cinchonin hinzugefügt wird, so tritt sofort Entfärbung ein unter Bildung eines braunen Niederschlags von Manganhyperoxydhydrat. Die Reaction hört auf, wenn fast ebensoviel vom Kalisalze wie vom Cinchonin verwendet worden ist. Man bemerkt selbst beim Abkühlen der Flüssigkeit immer eine schwache Kohlensäureentwicklung. Es bilden sich hierbei hauptsächlich folgende Körper 1) Cinchotenin, 2) Carboxycinchonsäure, 3) ein zuckerartiger, das weinsaure Kupferoxyd-Kali reducirender Körper und 4) Hydrocinchonin, eine neue Basis.

Die Trennung dieser Körper lässt sich folgendermassen bewerkstelligen. Nachdem das Hyperoxydhydrat abfiltrirt worden, dampft man im Wasserbade zur Trockne ab und extrahirt aus dem Rückstande die organischen Substanzen mit rectificirtem Weingeist. Die weingeistige Lösung wird abgedampft und das braune Residuum mit kochendem Wasser behandelt, wobei Harz und mehr oder weniger Hydrocinchonin zurückbleiben. Die wässrige Lösung scheidet beim Abkühlen reichlich Krystalle von Cinchotenin ab, die durch Kohle zu reinigen sind. Die Mutterlauge giebt mit schwefelsaurem Kupferoxyd einen blassgrünen Niederschlag, eine Verbindung von Cinchotenin mit Kupferoxyd, der rasch abfiltrirt wird. Beim Kochen des Filtrat's bildet sich abermals ein Niederschlag von carboxycinchonsaurem Kupferoxyd. Die zuckerartige Substanz bleibt in der letzten Mutterlauge.

Das Hydrocinchonin unterscheidet sich vom Cinchonin durch 2 At. Wasserstoff mehr. Die Verfasser hegen die auch schon anderweitig ausgesprochene Vermuthung, dass das Cinchonin kein einfacher Körper sei, sondern ein Gemenge aus mehren Alkaloïden, wovon nur das eine bei der Oxydation zersetzt wird, während das Hydrocinchonin sich gleichsam blosslegt. Letzteres schmilzt bei 268°, Cinchonin bei 257°. Es lenkt die Polarisationsebene weniger ab als Cinchonin, ist in kaltem Wasser unlöslich, in kochendem nur wenig löslich. Beim Abkühlen der Lösung krystallisirt es. Reagirt alkalisch. Ein Liter starker Alkohol löst bei 15° 7,35 Grm. der Base, in der Hitze viel mehr. Die schön krystallisirenden Salze des Hydrocinchonin's sind in Wasser löslich und schmecken bitter. Das schwefelsaure Salz bildet lange weisse Nadeln, das oxalsaure feine seidenartige Flocken.

Cinchotenin = $C^{18}H^{29}N^{2}O^{3}$ krystallisirt aus der heissen wässrigen Lösung in seidenartigen Krystallen. Wenig löslich in kaltem und selbst in siedendem Alkohol, reagirt nicht auf blaues oder rothes Lackmuspapier, löst sich gleich gut in Säuren und Alkalien, doch nicht in concentrirtem kohlensauren Kali. Uebermangansaures Kali hat selbst in der Wärme nur wenig Wirkung darauf. Es lenkt die Polarisationsebene weniger rechts als Cinchonin. Mit Chlorplatin giebt die Salzsäureverbindung ein in langen Nadeln krystallisirendes Doppelsalz. Mit salpetersaur. Silberoxyd erzeugt das Cinchotenin einen weissen Niederschlag, in der Wärme findet Reduction des Silbers statt.

Carboxycinchonsäure = $C^{21}H^{14}N^{2}O^{4}$, zweibasisch, ist in Wasser sehr löslich und krystallisirt in harten wasserfreien

Prismen, die mit der Zeit opak werden. Starker Alkohol löst etwa 1,8 Proc. in der Kälte, 3 Proc. im Sieden. Ohne Wirkung auf das polarisirte Licht. Sie giebt mit den Alkalien und mit Baryt sehr leicht lösliche Salze. Das Silbersalz bildet einen weissen, das Kupfersalz einen blauen, bald krystallinisch werdenden Niederschlag. Die Säure löst sich in Salzsäure und aus dieser Lösung schlägt Platinchlorid eine Doppelverbindung nieder. (*Pharmac. Journ. and Transact. Novbr. 1869. Sec. Ser. Vol. XI. Nr. V. p. 291 ff.*). *Wp.*

Ueber das Sanguinarin.

Bei der chemischen Untersuchung einiger Papaveraceen entdeckte Probst in Chelidonium majus, sowie in Glaucium luteum ein Alkaloïd, welches mit Säuren intensiv rothe Salze bildet, und wegen dieser Eigenschaft als Chelerythrin bezeichnet wurde. Dasselbe ist identisch mit dem von Dana aus der Wurzel von Sanguinaria canadensis gewonnenen Sanguinarin. Polex fand es gleichzeitig mit Probst, und nannte es Pyrrhopin.

Behufs Sicherstellung der Formel stellte H. Naschold eingehende Untersuchungen an.

Das Alkaloïd ist in der Wurzel von Sanguinaria canadensis nur zum kleinsten Theile im freien Zustande vorhanden, der Hauptmasse nach aber an eine organische, nicht genau untersuchte Säure gebunden.

Zur Reindarstellung des Sanguinarins wurde die gepulverte Wurzel mit Alkohol von 98—99° Tr. erschöpft, von den tiefblutroth gefärbten Auszügen der Alkohol grösstentheils abdestillirt, im Rückstande durch Wasser Harz gefällt und aus dem Filtrate durch Ammoniak alles Sanguinarin niedergeschlagen.

Diese erste Fällung ist noch sehr unrein. Zum Zwecke weiterer Reinigung wird der Niederschlag mit ammoniakhaltigem Wasser gewaschen, getrocknet, mit Aether kochend erschöpft, die ätherische Lösung durch Knochenkohle filtrirt und aus dem Filtrate durch Salzsäuregas das Sanguinarin an Chlorwasserstoff gebunden, als zinnoberrother Niederschlag abgeschieden, dieser mit Aether gewaschen, getrocknet und in Wasser gelöst. Aus dieser Lösung wird das Alkaloïd aufs Neue mit Ammoniak gefällt und werden überhaupt die letzteren Operationen zweimal wiederholt.

Digitized by Google

Aus der wässrigen Lösung seiner Salze durch überschüssiges Ammoniak gefällt, erscheint es rein weiss, nach dem Trocknen schwach graulichweiss, erdig. Aus heissem Alkohol scheidet sich das Alkaloïd weiss, krystallinisch ab. Die Salze des Sanguinarins sind fast alle in Aether unlöslich.

Aus seinen Analysen berechnet Vf. für das Sanguinarin die Formel = $C^{17}H^{15}NO^{4}$ = 297 und für das Chlorwasserstoff-Sanguinarin = $C^{17}H^{15}NO^{4},HCl + H^{2}O$ = 351,46.

Das Sanguinarin ist eine starke Basis. Ammoniaksalze in wässriger Lösung werden beim Kochen davon zersetzt.

Das Morphin = $C^{17}H^{19}NO^{3}$ unterscheidet sich vom Sanguinarin durch + H^{4}—O und kann man das letztere als Oxymorphin minus H^{4} betrachten.

Das Chelidonin = $C^{19}H^{17}N^{3}O^{3}$ unterscheidet sich durch die Elemente von Wasserstoff und Cyan vom Morphin. (*Aus dem Laboratorium der polytechnischen Schule zu Dresden im Journ. f. pr. Ch. 1869. I. Bd. S. 385—414.*).

B. E.

Neuer Krappfarbstoff.

Nach Rochleder findet sich in Rad. Rubiae tinctorum ausser Alizarin und Purpurin eine Substanz in geringer Menge vor, die den genannten Stoffen nahe steht. Ihre alkalischen Lösungen besitzen dieselbe Farbe wie die der chrysophansauren Alkalien. Von ihren Lösungen in Essigsäure werden Seide und Schaafwolle beim Kochen schön und dauerhaft goldgelb gefärbt. In der Kattunfärberei und Druckerei ist dieser Farbstoff nicht verwendbar. (*Aus d. Anz. d. Wiener Akad. im Journ. f. pract. Chem. 1869. II. Bd. S. 120.*).

B. E.

Digitized by Google

II. Botanik und Pharmacognosie.

Zur Kenntniss der Balata.

Unter diesem Namen kommt ein Product im Handel vor, welches seinen Eigenschaften nach zwischen Kautschuk und Guttapercha steht und auch in der Industrie eine ähnliche Verwendung findet wie diese Stoffe. Dieser Handelsartikel wird aus dem eingetrockneten Milchsafte einer über ganz Guyana verbreiteten Sapotacee (Sapota Muelleri) gewonnen und hauptsächlich von Berbice nach Europa gebracht.

Das Rohproduct enthält nach A. Sperlich nur wenige Procente Sauerstoff. Die Hauptmenge besteht aus einem Kohlenwasserstoff, der ziemlich nahe die Zusammensetzung der reinen Guttapercha besitzt, nemlich: 88,5 Proc. C und 11,4 Proc. H. *(Aus d. Sitzungsber. d. kaiserl. Akad. d. Wissensch. zu Wien, 1869, im Journ. f. p. Ch. 1869. II. Bd. S. 117—118.)*.

B. E.

Ueber den Milchsaft von Carpodinus.

In einem Briefe, d. d. grosse Seriba Ghattás im Lande Diúr, 10. Juli und 5. Aug. 1869 an Prof. A. Braun von Dr. G. Schweinfurth, theilt dieser Reisende der Nilländer Vegetationsskizzen vom Bachr-el-Gasâl mit, die in Nr. 6 der Botanischen Zeitung vom 11. Febr. 1870 abgedruckt sind. In denselben geschieht auch jenes Milchsaftes Erwähnung: „An den Papieren, in welchen die einzelnen Pflanzenpakete eingeschlagen sind, werden Sie einen eigenthümlichen guttapercha-ähnlichen Anstrich wahrnehmen. Er stammt von dem Milchsafte des Carpodinus (hier Monô genannt), in dessen Anwendung ich eine Erfindung von nicht unbedeutendem technischen Werthe gemacht zu haben glaube. Dieser Saft hat Farbe und Consistenz des Rahmes und trocknet in Ge-

Digitized by Google

fässen nicht aus, weil die sich auf der Oberfläche bildende Kautschukhaut eine weitere Verdunstung nicht zulässt. Mit Wasser lässt er sich beliebig verdünnen, löst sich aber, einmal getrocknet, nicht mehr auf. Auf Papier gestrichen, nimmt er nach dem Trocknen, welches in $^1/_2$ Stunde erfolgt, eine bräunliche Färbung an, bildet einen wasserdichten Ueberzug und besitzt eine bedeutende Klebkraft. Diese doppelte Eigenschaft, verbunden mit der vermehrten Festigkeit, welche der getrocknete Saft dem Papier und Leder verleiht, würden demselben, wenn er flüssig nach Europa gebracht würde, eine vielfache Anwendung sichern. Zusammengeballte Stücke der beim Trocknen gebildeten Haut behalten lange ihre Plasticität und werden nicht brüchig, zeigen aber wenig Elasticität, wie Guttapercha. Da Carpodinus auch an den Küsten von Guinea häufig ist, so könnte der Saft von dort in den Handel gebracht werden.

Ohne den Monosaft wäre ich jetzt, bei der feuchten Witterung, wo Alles schimmelt, in grosser Verlegenheit, wie ich meine Herbarien aufbewahren sollte, da mir weder Kästen noch Schränke zu Gebote stehen. Auch die Insekten, sowie die Ratten haben bisher auf diese Hülle keine Angriffe unternommen. (*G. Schweinfurth*). *H. L.*

Die Aussichten für die diessjährige Opium-Gewinnung in Württemberg.

Von Fabrikant Julius Jobst in Stuttgart.

Seit ich im Gewerbeblatt vom 1. Aug. 1869 meine Erfahrungen über die Opium-Gewinnung des letzten Jahres niedergelegt habe, sind mir Zusendungen württembergischen Productes aus den verschiedensten Theilen des Landes zugekommen und die beigegebenen Berichte stimmen darin überein, dass Württemberg nicht nur ein ausgezeichnetes hochgrädiges Opium liefern kann, sondern auch die Landwirthe bei halbwegs rationeller Behandlung des neuen Productionszweiges ihre gute Rechnung finden. Zum Belege will ich in gedrängter Kürze den Gang des Artikels (Opium) während der letzten 6—8 Monate vor Augen führen.

In der Campagne 1868—69 bewegte sich Opium, worunter ich zunächst das für uns massgebende orientalische Product verstehe, auf Preisen von Fl. 25 bis 30 das Pfund, und

dies bei einer Ernte von circa 1500 Kisten (à 150 Pfund) in Kleinasien. Da übrigens diese Preise gegen frühere Jahrgänge abnorm hoch erschienen, so schlug ich in meiner ersten Aufforderung zur Opium-Gewinnung (Gewerbeblatt vom 14. März 1869) vor, etwa nur Fl. 10 per Pfund Erlös für württembergisches Opium zu Grunde zu legen, eine Ziffer, welche ich in meiner Rentabilitätsberechnung vom 1. August gleichfalls annahm. Nun aber betrug die letztjährige Ernte in Kleinasien das doppelte Quantum vom Vorjahre, nemlich circa 3000 Kisten, und trotzdem haben die Preise während des Verkaufs der heurigen Campagne nur einen kleinen Rückgang erlitten, erhalten sich vielmehr auf den hohen Preisen von Fl. 20 bis 22 per Pfund mit Tendenz zu weiterer Steigerung. Eine solche Preisbehauptung bei wirklich guter Ernte und, wie schon im Eingang erwähnt, mannigfache zu Gunsten unserer Production veränderte Handelsverhältnisse berechtigen zu dem Schlusse, dass wir Opium überhaupt fortan theurer sehen werden und gestatten mir, ohne zu viel zu sagen, eine wesentliche Aufbesserung meiner letztjährigen Berechnung, so zwar, dass nach heutiger Anschauung bei Behandlung der Mohnpflanze auf Opium und unter Berücksichtigung der hiefür aufzuwendenden Arbeitslöhne ein Mehrgewinn von fünfzig Gulden pro württemb. Morgen gegen seitherige alleinige Samengewinnung sich ergeben müsste.

Ich will damit nicht sagen, dass nun allenthalben Mohn gebaut werden solle; die Bodenerfordernisse dieser Pflanze verbieten dies schon von selbst, dagegen sollten alle bereits und wohl prosperirenden Mohnpflanzungen in diesem Jahre auf Opium ausgebeutet werden. Genaue Vorschriften über die Opium-Gewinnung sind in meinen früheren Aufsätzen, sowie in einem erschöpfenden und nach mehrseitigen Erfahrungen zusammengestellten Artikel des „Wochenblatts für Land- und Forstwirthschaft“ vom 25. Septbr. 1869 enthalten, und erwähne ich hier noch ausdrücklich, dass meine Firma F r i e d r. J o b s t in Stuttgart jederzeit bereit ist, im Inlande erzeugtes und gut getrocknetes Opium zu erwerben und nach Gehalt zu höchsten Tagespreisen zu bezahlen.

Um die Handarbeit beim Einsammeln bestmöglich zu verwerthen, würde es sich empfehlen, auf grösseren Mohnpflanzungen jeden Kopf nur einmal anzuritzen, ja es entsteht die Frage, ob nicht nach Art der im Orient gebräuchlichen Einheimsung der Mohn auch bei uns zu zwei verschiedenen, einige Wochen auseinander liegenden Zeitpunkten ausgesät werden könnte, womit die Möglichkeit

Digitized by Google

gegeben wäre, das Geschäft der Opium-Gewinnung in zwei Theile zu theilen und auf diese Weise mit den vorhandenen Arbeitskräften eher nachzukommen. *Hbg.*

Würtemberg. Opium, scharf getrocknet, enthält nach Jobst 18 bis 20 % Morphin. (*N. Repert. f. Pharm., 1870. 6. H. S. 372.*). *H. L.*

Der Farbestoff der Diatomeen

ist von Smith, der darüber in Silliman's Journal berichtet hat, untersucht worden und hat derselbe die absolute Identität desselben mit dem Chlorophyll dargethan. Die Untersuchung wurde mit dem Spectrum-Mikroskop ausgeführt und auf etwa 50 Vergleichungen ausgedehnt. — Hiernach wäre die Pflanzennatur der Diatomeen, deren Panzer bekanntlich die sogen. Infusorienerde constituiren, sichergestellt.

Hbg.

Eucalyptus globulus.

Auf diesen zur Familie der Myrtineen gehörigen, sehr schönen, aus Tasmanien stammenden Baum machte zuerst Labillardière 1792 aufmerksam. Die Ehre der Acclimatisirung desselben in dem Becken des Mittelländischen Meeres gebührt zumeist Ramel. Von der Idee geleitet, dass die Salubrität des Klimas von Australien hauptsächlich den Düften dieses Baumes zu danken sei, dessen Blätter von zahlreichen, mit einem aromatischen Oele gefüllten Zellen übersäet sind, widmete Ramel seit 15 Jahren alle seine Thätigkeit der Verbreitung dieses Eucalyptus, so dass derselbe jetzt in der Provence, in Spanien, in Italien, auf den Inseln des Mittelmeeres und in Algerien in zahlreichen Exemplaren zu finden ist. Nach der Zusammensetzung und den chem. Eigenschaften des Eucalyptot's, wie das aus den Blättern gewonnene Oel genannt wird, ist dasselbe dem Campher an die Seite zu stellen, dem es homolog sein soll. (*N. Repert. f. Pharm. 1870, H. 6. S. 373.*). *H. L.*

Digitized by Google

III. Medicin und Toxikologie.

Ueber Phosphorvergiftung.

In einem früheren Referate habe ich die Mittheilung gemacht, dass Dr. Ardant zuerst Oleum Terebinthinae als Antidot bei Phosphorvergiftungen in Anwendung gebracht hat. Dr. Sorbets hat jetzt bei einem neuen Fall von Phosphorvergiftung mit grossem Erfolge Oleum Terebinthinae gegeben und zwar sofort nach dem Genuss einer mit Phosphor vergifteten Suppe, sodass sich nur geringe Vergiftungserscheinungen einstellten. Nach neueren Untersuchungen von Lebert und Wyss über Phosphorvergiftungen scheint der Phosphor in viel geringerem Grade als Aetzgift zu wirken, als man geglaubt hat. Die giftige Wirkung des Phosphor's ist immer secundärer Natur und hängt mit der Resorption desselben zusammen. Aus den Untersuchungen der beiden Herrn geht hervor, dass selbst nach 12 Stunden sich das Gift in dem Erbrochenen und in den Stuhlgängen in natura vorfindet, so z. B. die Köpfe von Streichhölzern, sodass bei Phosphorvergiftungen stets in den ersten Tagen ein energisches Abführmittel gegeben werden muss. (*Journal de Pharmacie et de Chimie. Octoberheft 1869.*). *Sch.*

Kritische Betrachtungen über die Behandlung von mit Phosphor vergifteten Thieren mittelst Terpenthinöl.

Curie und Vigier experimentirten mit Kaninchen und Hunden, welche sämmtlich starben. Die Experten sind bei ihren Untersuchungen zu Resultaten gelangt, welche der Ansicht Personne's, dass das Terpenthinöl ein Antidot des Phosphor's sei, widersprechen. Bei den Kaninchen sind die Versuche sehr einfach, da erstere nicht brechen und somit bei ihnen die Wirkung der gegebenen Dosis vollständig eintritt. Bei dem Experimentiren mit Hunden werden die Ver-

suche verwickelter, weil die Hunde brechen und somit über die Quantität des absorbirten Giftes nicht sicher geurtheilt werden kann.

Die Experten stellten desshalb nur mit Kaninchen eingehendere Versuche an, während sie bei Hunden die Beobachtung machten, dass dieselben stets einen Theil des gegebenen Giftes ausbrachen und sich in diesem Falle erhielten, auch wenn ihnen kein Terpenthinöl eingeflösst war. Ferner wurde die Beobachtung gemacht, dass die Hunde, wenn man ihnen annähernd die ausgebrochene Menge des Giftes wiederum beibrachte, starben, auch wenn dieselben Terpenthinöl erhalten hatten. Personne denkt sich die Wirkung des Phosphor's dadurch bedingt, dass derselbe sich des Sauerstoff's des Blutes bemächtigt und glaubte in dem Terpenthinöl, welches das Phosphoresciren verhindert, ein Antidot gefunden zu haben. In dieser Ansicht sahen die Experten einen grossen Irrthum. Die lethale Dosis des Phosphor's für ein Kaninchen ist 8 Milligrm. bei 3 Kil. Körpergewicht, und zwar stirbt ein so vergiftetes Thier erst nach 3—5 Tagen. Fragt man sich nun, welches Quantum Sauerstoff nöthig ist, um diese Menge Phosphor in Phosphorsäure zu verwandeln, so erhält man 0,01 (1 Centigrm.). Da ein Kaninchen von 3 Kil. Körpergewicht circa 200 Grm. Blut hat, so müsste der Verlust von 0,01 Sauerstoff das Blut so verschlechtern, dass Asphyxie einträte. Dies ist aber eine reine Unmöglichkeit. (*Journal de pharm. et de chimie. Januarheft 1870.*). *Sch.*

Ueber den störenden Einfluss, freier Buttersäure auf das Gelingen des Phosphornachweises;

Nicht nur der oxydirende Einfluss der atmosphärischen Luft kann den Nachweis des in phosphorige und Phosphorsäure übergeführten P. in Leichencontentis erschweren, sondern auch riechende, flüchtige Stoffe, welche neben dem Phosphor zugegen sind, die Schuld davon tragen, dass das Verfahren von Mitscherlich selbst bei Vorhandensein von P. ein negatives Resultat giebt. In letzterer Hinsicht kommen bekanntlich Alkohol, Aether, Terpenthinöl und andere ätherische Oele in Betracht. In einem v. Besse neuerdings vorgekommenen Falle handelte es sich um den Phosphornachweis in mit Zucker und Butterbrod versetztem Milchkaffee. Wiewohl den

Digitized by Google

juristischen Ermittelungen zufolge die Schuld des Angeklagten am Tage lag, entstand im Mitscherlich'schen Apparate doch kein Leuchten. Da Verf. mit der Analyse nicht zu Stande kam, so wurde Roussin zugezogen, welcher die störende Ursache in vermittelst Gährung der Milch entstandener Buttersäure suchte. Er stumpfte diese Säure durch Kalicarbonat ab und destillirte. Das Leuchten in dem Kühlrohre trat sofort ein und der Phosphornachweis war geliefert. Freie Buttersäure gehört sonach zu den Substanzen, welche das Gelingen des Mitscherlich'schen Verfahrens beeinträchtigen. (*Journ. de chimie méd. 1869. Septbr. p. 419.*).

K.

Ueber die arsenhaltigen Mineralquellen zu Bagnères-de-Bigorre; von Dr. de la Garde fils.

Die Analysen und physiolog. Untersuchungen des Verf. ergaben Folgendes:

1) Die Zusammensetzung der Heilquellen von Bagnères-de-Bigorre weicht von derjenigen aller übrigen Pyrenäenbäder ab;

2) Bagnères-de-Bigorre verdankt seinem Arsengehalte die energischsten, therapeutischen Wirkungen in den hartnäckigsten Fällen der später zu nennenden Krankheiten;

3) Das Wasser von B.-d.-B. enthält pro Litre 0,0013 Grm. arsenigsaures Natron;

4) Die Gegenwart des arsenigs. Salzes in genannten Heilquellen erklärt ihre Heilkraft nervösen Affectionen, der Chlorose, Haut- und Gebärmutterkrankheiten, chronischen Lungen- und Darmcatarrhen herpetischen Ursprung's, der Anaemie und dem mit nervösem Erethismus complicirten Glenkrheumatismus gegenüber in ausreichendem Maasse;

5) Diese Wirkung der Quellen entspricht der wissenschaftlich constatirten arsenigen Säure vollkommen;

6) Die Heilwirkung derselben auf das Nervensystem und herpetische Hautleiden ist eine umstimmende und noch nicht vollständig aufgeklärte;

7) Das Wasser von Bagnères wird getrunken und zu Bädern verwandt.

8) Der Gehalt an Salzen verhält sich pro Liter zu dem Arsengehalte der Quellen folgendermaassen:

Digitized by Google

	Rückstand in Summa					arsenigsaures Natron	
Es lief. Bourboule p. Litre:	6,975 Grm.;	dar. sind enth.				0,014	Grm.
Vichy „ „ „	9,165	„	„	„	„	0,003	„
Bussang „ „ „	1,486	„	„	„	„	0,002	„
Bagnères-de-Big.	2,558	„	„	„	„	0,0013	„
Mont Dore	2,080	„	„	„	„	0,0009	„
Plombières	0,283	„	„	„	„	0,0006	„

(*Gaz. méd. de Paris 1868. 27. Juin. Nr. XXVI. p. 377.*).

K.

Versuchter Giftmord durch schwefelsaures Eisenoxyd.

Zu Caluso, bei Ivrea, erzählt die Gazetta de Torino, gab ein Geistlicher seinen Verwandten und Freunden ein Mittagsmahl. Als das Desert eingenommen war, wurden mehre der Geladenen von den heftigsten Leibschmerzen ergriffen, und die Schuld hiervon auf genossene Froschkeulen, welche zu bestimmten Jahreszeiten Kolik erzeugen, geschoben. Gereichte Anodyna brachten keine Hilfe; vielmehr steigerten sich die Schmerzen, namentlich im Magen, und Erbrechen trat ein. Die herbeigerufenen Aerzte überzeugten sich von der Abwesenheit kupferner Küchengeräthschaften. Ein versuchter Mord durch ein Metallgift wurde vermuthet, und es ergab sich bei polizeilicher Nachsuchung, dass ein Maler, welcher, in der Kirche des Curatus beschäftigt, und von letzterem mehrfach getadelt worden war, aus Rache dem Küchensalze Eisenvitriol zugesetzt hatte. Aus letzterem hatte sich bei Gegenwart des feuchten Chlornatrium's schwefelsaures Eisenoxyd gebildet, dem Salze beigemischt und die Vergiftung der von mit diesem Salz gewürzten Speisen Essenden verursacht. (*Journ. de chimie méd. 1869. Juillet. p. 317.*).

K.

Sassafrasrinde und Sassafrasöl als Gegengifte.

Durch Zusatz von Sassafrasrinde oder einigen Tropfen Sassafrasöl zum Taback werden die übeln Folgen des zu starken Tabackrauchens verhütet. Auch die Wirkung des Bilsenkrauts wird dadurch wesentlich modificirt und angenehmer gemacht. Das Oel soll ein Gegengift gegen den Stich und Biss gefährlicher Insecten und Reptilien sein. (*Americ. Journ. of Pharmacy. Vol. XLI. Nr. V. p. 451.*). *Wp.*

Digitized by Google

Gegen Brandwunden

empfiehlt die Gazette médicale die Holzkohle als vortreffliches Mittel. Ein auf die Wunde gelegtes Stück dieser Kohle lindert sofort den Schmerz und bewirkt nach längerm Liegen (etwa eine Stunde) vollkommene Heilung. *R.*

Ueber die Heilung der von Schlangen Gebissenen durch Injicirung von Ammoniak

theilt Prof. Halford in dem „Melbourne Argus" einiges Nähere mit. Er erzählt dabei folgendes Beispiel: William O'Mara wurde von einer schwarzen Schlange in den Finger gebissen. Seine Extremitäten waren kalt, die Pupille erschien erweitert und starr und der Athem war röchelnd. Ammoniak wurde sofort in beide Arme injicirt in der Stärke von 1 : 10 Theilen Wasser, jedoch in steigender Scala, sodass die Stärke bei zehnmaliger Einspritzung sich steigerte bis 1 : 2 Theilen Wasser. Im Ganzen wurde dabei $1^1/_2$ Drachmen starkes Ammoniak verwendet. Die Symptome zeigten allmälig, dass die Behandlung erfolgreich war, der Athem wurde leichter, die Pupille nahm wieder ihre natürliche Erscheinung an. Die Kinnlade, welche sich gesenkt hatte, zog sich wieder hinauf, und zu dem Erstaunen aller Anwesenden ging der Mann zwei Stunden, nachdem er das Haus des Arztes auf einem Wagen erreicht, gesund zu Fuss 15 Meilen weit heim.

Ueber Cold Cream.

Ceratum Galeni, Unguentum refrigerans, Cold cream, ist ein sehr altes Heilmittel, welches Claudius Galenus, geb. 131 nach Christ. in Pergamus in Kleinasien zuerst angegeben hat. Die Originalvorschrift hat unendlich viel Abänderungen erfahren. In der Universal-Pharmacopöe vom Jahre 1833 finden sich 20 verschiedene Vorschriften. Fast alle alten Vorschriften gaben Fett als Hauptbestandtheil an, wenige schreiben einen Zusatz von Wachs oder Talg vor. Die erste Erwähnung der Anwendung von Mandelöl und Cetaceum findet sich in Lose's American Dispensatory v. J. 1831. Nemlich auf 2 Unzen Rosenwasser, 2 Unzen Mandelöl, eine

Digitized by Google

halbe Unze Cetaceum und eine Drachme Wachs. In dem London Dispensatory, herausgegeben von Nicolas Culpeper im J. 1650, findet sich eine Vorschrift für „Unguent. refrigerans Galeni," welche J. B. Moore für die Originalvorschrift hält. Derselbe giebt selbst eine Vorschrift zur Bereitung des Cold Cream, welche ein in jeder Hinsicht ausgezeichnetes Präparat geben soll.

Nemlich ℥xβ Mandelöl
℥iij ʒvj (Troy) Wallrath
ʒx (Troy) Wachs
gtt vj—x Ol. Rosarum.

Die drei ersteren werden im Wasserbade geschmolzen, wenn nöthig durch Musselin gegossen, gerührt, bis die Mischung beginnt dick zu werden, dann tüchtig wie Sahne geschlagen, bis dieselbe vollständig erkaltet ist, darauf das Rosenöl hinzugesetzt und schliesslich wiederum geschlagen. In dem fleissigen Rühren und Schlagen liegt das ganze Geheimniss der Darstellung eines vorzüglichen Cold Creams. (*American. Journal of Pharmacy. Nr. I. 1870.*). *Sch.*

Glycerin statt des Zuckers.

Statt des Zuckers in den verschiedenen Syrupen empfiehlt Bond das Glycerin, wodurch diese Präparate haltbarer werden. Er nennt diese neue Form Glyceratus. Glyceratus simplex ist eine Mischung von 1 Pinte Glycerin mit 2 Pinten Wasser. *Wp.*

Golcoine oder Glyconine

ist eine Mischung von 4 Th. Eigelb mit 5 Th. Glycerin, die als Heilmittel für wunde Brustwarzen empfohlen wird. Sie hält sich sehr lange. *Wp.*

Digitized by Google

C. Literatur und Kritik.

A. Payen's Handbuch der technischen Chemie. Nach der fünften Auflage der Chimie industrielle frei bearbeitet von F. Stohmann, Prof. und Carl Engler, Privatdocent in Halle. I. Band. Erste Lieferung, von Carl Engler. Mit 63 Holzschnitten und 8 Kupfertafeln. Stuttgart, E. Schweizerbart'sche Verlagshandlung. (E. Koch, 1870.) 256 Seiten gross Octav.

Aus dem vorausgeschickten Prospect ersehen wir, dass diese deutsche Bearbeitung von Payen's trefflicher Chimie industrielle (5. Aufl.) eine gründliche, klare, leichtverständliche Darstellung der verschiedenen chemischen Industriezweige, insbesondere der denselben zu Grunde liegenden chemischen Principien geben solle.

Der erste Band enthält diejenigen Industriezweige, welche auf die Verarbeitung von Stoffen aus dem Bereiche der unorganischen Chemie begründet sind. Nach einer allgemein wissenschaftlichen Einleitung werden die wesentlichsten chemischen Eigenschaften, die Fabrikation und die Verwendung derjenigen Elemente und ihrer Verbindungen, die technisch wichtig sind, besprochen und durch gute, theils in den Text gedruckte Abbildungen, theils durch beigegebene Kupfertafeln erläutert.

Den Anfang machen Sauerstoff, Wasserstoff, Wasser, Wasserstoffhyperoxyd; es folgen Stickstoff, Kohlenstoff, Schwefel und deren Verbindungen, als Ammoniak, Grubengas, andere Kohlenwasserstoffe, Schwefelkohlenstoff und dessen Anwendung, insbesondere zur Extraction der Fette und Oele, so wie bei Verarbeitung von Kautschuk und Gutta-Percha; die schweflige Säure, die Schwefelsäure und deren Verbindungen. Die vorliegende 1. Lieferung des 1. Bandes bricht hier ab. Es sollen sich daran schliessen: die Natron- und Kali-Salze, die Fabrikation der Soda und Pottasche, der Stassfurther Salze, der Bereitung des Alaun's, des Borax und der Borsäure, des Kalks und der Kalkverbindungen, als Gyps, Cement u. s. w., die Glasfabrikation, endlich die Verbindungen der schweren Metalle, insbesondere die Fabrikation des Zinkweiss, Bleiweiss, der Mennige etc.

Der zweite Band soll im Wesentlichen eine Technologie der dem lebenden Naturreiche entstammenden Stoffe, und nach einer die Beschreibung der näheren Bestandtheile der Pflanzen umfassenden Einleitung zunächst die Verarbeitung und Gewinnung der von den Pflanzen producirten Rohstoffe enthalten. Also z. B. die Conservirung des Holzes, die Gewinnung des Stärkemehls, Traubenzuckers; Mehl- und Brodbereitung, Zuckerfabrikation, Bierbrauerei, Gewinnung von Wein, Alkohol, Essigsäure; Papierfabrikation; Verwendung der Knochen zu Knochenkohle, Düngstoff, Phosphorgewinnung. Den Schluss sollen machen die Verarbeitungen der natürlichen Fette zu Beleuchtungszwecken, die Gas-, Paraffin- und Mineralölfabrikation. Das ganze Werk wird in 2 Bänden 356 Holzschnitte und 55 Kupfertafeln enthalten. Es erscheint in 6 Lieferungen, jede zu circa 15 Bogen, à Thlr. 1. 10 Sgr. oder Fl. 2. 20 Kr.

Die vorliegende 1. Lieferung des ersten Bandes giebt auf S. 1 — 24 allgemeine Betrachtungen über die Aufgabe der Chemie, insbesondere der technischen Chemie, die Natur der Körper, über Aggregatzustände, die

physikal. Eigenschaften, namentl. spec. Gewicht, spec. Wärme, Cohäsion; chemische Eigenschaften, Affinität, Constitution der Molekule, alte und neue Atomgewichte, Valenz, Werthigkeit, Atomigkeit, Affinitätsgrösse, Formulirung nach Berzelius u. typische Schreibweise. (Es ist ein sehr grosser Vorzug dieses Werkes, dass überall ältere und neuere Formulirung gleichmässig berücksichtigt werden. So z. B. S. 75 wird der Process der Ammoniakentwicklung aus Salmiak durch Kalkhydrat durch die zwei Gleichungen versinnlicht:

$$\mathrm{CaO,\ HO + NH^4Cl = Ca\ Cl + {}^2\ HO + NH^3},$$

$$\text{oder } \left.\begin{matrix}\mathrm{Ca}\\ \mathrm{H^2}\end{matrix}\right\} \mathrm{O}\ {}^2 + 2\ \left.\begin{matrix}\mathrm{NH^4}\\ \mathrm{Cl}\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}\mathrm{Ca}\\ \mathrm{Cl^2}\end{matrix}\right\} + 2\ \left.\begin{matrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\} \mathrm{O} + 2\ \mathrm{NH^3}$$

Es wird dadurch freilich viel Raum verbraucht, aber damit auch der Uebergang aus dem Alten in's Neue glücklich vermittelt. Den Schluss der allgemeinen Betrachtungen bildet eine interessante Tabelle über die Verbreitung der Elemente in der Natur (als freie Elemente, in Mineralquellen vorhandene, in organ. Stoffen, in vulkanischen Ausströmungen, in Silikaten etc. vorkommende).

Die Betrachtung der einzeln. Stoffe beginnt passend mit dem Sauerstoff. Es wird das Geschichtliche desselben mitgetheilt, wobei die Verdienste von Priestley, Scheele und Lavoisier hervorgehoben und auch die von Letzterem gestürzte Phlogistontheorie und die Verkalkung erwähnt werden. Es verdient Anerkennung, dass in diesem doch mehr technischen Werke auf die geschichtl. Entwicklung gründlich eingegangen wird; wir vermissen solches bei unseren auf der Oberfläche dahineilenden, nach dem Neuesten haschenden Zeitgenossen nur zu häufig, selbst in besseren chemischen Werken. Zur Darstellung des Sauerstoffs dient vor allem der Braunstein; es sind die Apparate abgebildet, um ihn durch Glühung und auf nassem Wege durch conc. Schwefelsäure daraus zu entwickeln. Bei Besprechung seiner Anwendung wird beklagt, dass eine solche weit grösser sein würde, wenn er billiger hergestellt werden könnte.

Beim Wasserstoff finden wir dessen Anwendung zum Döbereiner-Feuerzeug, beim Knallgasgebläse, zu Luftballons. „Zur Füllung eines Ballons von 500 Km. Inhalt nimmt man 1500 Kilogramm Eisenabfälle, 15000 K. Wasser und 2500 K. Schwefelsäure: aus den Rückständen erhält man 7500 Kilogramm Eisenvitriol. Beim Wasser ist eine aus Bolley's chem. Techn. des Wassers entn. Tabelle mitgetheilt, welche die Bestandtheile verschiedener Flusswässer enthält (Seine, Rhone, Themse, Rhein, Spree etc.). Aus Will's Anl. zur chem. Analyse die Best. der Härte des Wassers. Ueber Bestandtheile des Seewassers und dessen Reinigung durch Destillation.

Das Wasserstoffhyperoxyd wird hier, wie auch sonst häufig Wasserstoffsuperoxyd genannt (also ein aus dem deutschen Worte Wasser, dem lateinischen Worte Super und aus dem der griechischen Sprache entstammenden Worte Oxyd zusammengesetzt). Die billige Darstellung des HO^2 ist noch ein frommer Wunsch. Nach Betrachtung des Stickstoffs ist ein kurzes Kapitel über das Ozon eingeschaltet und sind nächst Schönbein, der dasselbe 1840 entdeckte, Soret's Verdienste um dasselbe hervorgehoben.

Ein interessantes Kapitel über die atmosph. Luft (S. 64—71) belehrt den Leser über das Geschichtliche (Anaximenes, Aristoteles-Lavoisier) über die Zusammensetzung ($N = 78{,}492$, $O = 20{,}627$, $HO = 0{,}840$ und $CO^2 = 0{,}041$ Volumina), über den Luftdruck, blaue Farbe der Luft, Abendröthe, absolutes Gewicht der ganzen Atmosphäre (eilf Trillionen Zollpfund, davon 2½ Trillionen ℔. Sauerstoff), Analyse der Luft, Anwendung derselben als bewegende Kraft, Austrocknungsmittel, bei Gährungs-, Fäulniss- u.

Digitized by Google

Verwesungsprocessen, beim Athmungsprocess, zur Hervorbringung von Licht und Wärme etc. —

Das Ammoniak verdankt seine Anwendung seiner stark ätzenden Wirkung, seiner belebenden Wirkung auf das Sensorium, seiner stark basischen Eigenschaft. Es wird auch in den Kattundruckereien, den Bleichanstalten, bei Darstellung der Lacke und Farben in grossen Mengen verwendet.

Der Kohlenstoff als Diamant, Graphit, Anthracit, Pflanzen- und Thierkohle wird von S. 76—96 eingehend besprochen.

Louis de Berquem erfand 1476 die Kunst, den Diamant zu schneiden und zu schleifen. Aus Wollaston's Untersuchungen geht hervor, dass beim Schneiden des Glases die rundliche Ecke des Diamantes zuerst das Glas ritzt, dann aber wie ein Keil in die Glasplatte eindringt und unter der geritzten Stelle einen fortlaufenden Sprung bildet. Es sind desshalb zu Glaserdiamanten geschliffene Diamanten mit vollkommen geraden Flächen nicht brauchbar, es ist vielmehr, damit der Diamant keilartig wirke, nothwendig, dass die wirksame Ecke desselben aus gekrümmten Flächen gebildet wird, so wie sie der natürliche Diamant zeigt. Anwendung der Kohle zum Entfuseln, Entfärben; chinesische Tusche, Druckerschwärze, Spindelholzkohle oder Reisskohle, Rebschwarz, spanisches Schwarz (aus Korkabfällen) Frankfurter Schwarz (aus verkohlten Traubenkämmen und getrockneter Weinhefe). Die Kienrussgewinnung ist durch Abbildung erläutert; Heizkraft der Kohlen. Bei Verbrennung der Kohle bloss zu Kohlenoxyd beträgt der Verlust 80 Proc. der Wärmemenge, welche die Kohle bei vollständiger Vebrennung (zu CO^2) zu liefern im Stande ist.

Kohlenwasserstoffverbindungen: Sumpfgas, schlagende Wetter, Sicherheitslampen; oelbildendes Gas; Reihen des Sumpfgases, des Aethylengases, des Benzols, des Naphthalins, des Terpenthinöls.

Sauerstoffverbindungen des Kohlenstoffs: Kohlenoxyd, Gasgeneratoren, Siemens'scher Ofen; Kohlensäure, drei Hauptmethoden der Gewinnung: Einwirkung von HCl oder SO^3 auf kohlens. Salze Glühung solcher Salze und Verbrennung von Kohle.

Schwefel (S. 115—119) wird wegen seiner Wichtigkeit für die chemische Industrie eingehend behandelt.

Im Jahre 1867 wurden, nach Wagner, in Europa Schwefel producirt:*)

in Italien	6,860,000	Zollcentner
„ Spanien	80,000	„
„ Oesterreich	35,000	„
im norddeutsch. Bund	10,000	„
in Belgien	8,000	„
im übrigen Europa	7,000	„

An den Ufern des rothen Meeres in der Nähe von Suez sind 2 Lagerstätten von reinem Schwefel: Djemah und Ranga. An ersterem Orte erhebt sich in Gestalt eines 600′ hohen Hügels eine grosse Masse Schwefel mitten aus der Sandfläche und wird in neuester Zeit durch Sprengen, wie in einem gewöhnl. Steinbruche abgebaut.

Vom Dampfe des Schwefels wird gesagt, dass er braunroth gefärbt sei, während die Farbe desselben nur eine gelbe ist; es beruht diese Angabe auf der Verwechselung der Farbe des, den Gefässwänden anhängenden

*) Mit Ausschluss des Schwefels aus Kiesen zur Schwefelsäurefabrikation.

Digitized by Google

braunrothen geschmolzenen Schwefels. Auch die Angabe, dass die Schwefelblumen aus einen feinen Pulver von mikroskopischen Kryställchen beständen, ist ungenau; ein Blick durch das Mikroskop belehrt uns, dass die einzelnen Theilchen der Schwefelblumen aus Kügelchen bestehen, die perlschnurartig aneinander gereiht sind. Regeneration des Schwefels aus Sodarückständen nach Schaffner und Mond. Anwendung des Schwefels zu Streichhölzchen, zu Schiesspulver, Sprengpulver, in der Feuerwerkerei, zum Vulkanisiren d. Kautschuks, zum Schwefeln d. Weins, zum Bleichen von Seide, Wolle, Darmsaiten, Hausenblase, Badeschwämmen, Strohhüten, als Feuerlöschpulver (von Bucher), als Mittel gegen die Traubenkrankheit durch Oïdium Tuckeri. Es wird die zum Bestäuben der Weinstöcke dienende Troddelbüchse (boîte à houppe) abgebildet, ebenso der Blasebalg von Lavergne.

Schwefelkohlenstoff. Tabelle der latenten Wärme des Dampfes verschiedener Flüssigkeiten bei 760 Millimeter Barometerstand:

	Wärmeeinheiten.
Wasserdampf	636,70
Alkoholdampf	265,50
Amylalkoholdampf	211,78
Petroleumdampf	194,87
Terpenthinöldampf	139,15
Aetherdampf	109,10
Schwefelkohlenstoffdampf	96,90

Daraus ersieht man, dass zur Verdichtung des C^2S^4-dampfes $6\frac{1}{2}$ mal weniger Wärme entzogen zu werden braucht, als zur Verdichtung des Wasserdampfes.

Nach Payen wäre es möglich, das Leuchtgas von C^2S^4 zu befreien, wenn man das Gas durch ein mit Schwefelstücken gefülltes Filter leitete; der Schwefel nehme den C^2S^4 in sich auf.

Der Deiss'sche Ofen zur Gewinnung des C^2S^4 wird abgebildet, ebenso Gérard's Apparat zur Gewinnung und dessen Behälter zur Aufbewahrung des C^2S^4.

Extraction der fetten Oele durch C^2S^4, so z. B. aus den theerartigen Rückständen der Stearinsäurefabriken, aus alter Wagenschmiere, Putzlappen, Bienenwachsrückständen, Sägespähnen von der Oelraffinerie, Pressrückständen des Oelsamens (Raps, Lein, Sesam) Griefen, Cacaomasse, Olivenpresslingen (Sanza und Buccia); aus Knochen, aus Wolle. Abbildungen d. Apparate von Deiss, Moison und Jérome.

Schwefelchlorür (Halbchlorschwefel S^2Cl). Abbild. des Apparates z. Darst. dess. Wird mit dem C^2S^4 bei der Schwefelung oder dem Vulkanisiren des Kautschuks verwendet.

Das Kapitel über die Verarbeitung des Kautschuks ist eins der interessantesten des ganzen Heftes (S. 168—212). Wir werden über Vorkommen, Zusammensetzung und Eigenschaften desselben unterrichtet, über Production und Consumtion.

Die jährliche Production an Kautschuk schätzt man auf circa 4,000,000 Kilogrm. Die grösste Menge kommt aus Java und aus Brasilien, der Rest aus Carthagena (Neu-Granada), Mexico, Buenos Ayres, Chili, Guatemala, Venezuela, Assam (Asien), Gabon (Senegal, franz. Afrika).

Ueber Vulkanisiren des Kautschuks nach Hancock, Gérard, Goodyear und Parkes. Herstellung von Blöcken, Platten, Bändern und Fäden, Bällen, Ballons aus Kautschuk, mit Abbild. d. Maschinen; Lösungsmittel f. K., wasserdichte Gewebe, Röhren, Gummischuhe, Transmissionsriemen, elastische Gewebe, starke Kautschukringe für Puffer an

Digitized by Google

Eisenbahnwagen. Goodyear's Fabr. von gehärtetem Kautschuk. Deplanque's Fabrikation künstl. Schleifsteine.

Gutta-Percha (S. 213—228). Während 1844 nur 200 Kilogrm. derselben probeweise nach England eingeführt worden waren, stieg die Einfuhr daselbst 1845 auf 9000 Kilogrm. und betrug in den letzten Jahren über 1 Million Kilogrm., während nach Frankreich nur gegen 55000 Kil. eingeführt werden. Zersetzende Einwirkung der Luft auf die Gutta; Reinigungsmaschinen, Vulkanisiren, Herstellung von Strängen, Röhren, Platten, Fäden und gepressten Gegenständen aus derselben. Das blosse Verzeichniss der verschiedenen Anwendungsarten der Gutta-Percha umfasst 1½ Seiten, bei Kautschuk über 1 Seite des Heftes. Isolirung der Telegraphendrähte mittelst Gutta-Perchaüberzug bei den transatlantischen Kabeln.

Schweflige Säure. Abbild. eines Apparats zur Fabrikation von SO^2 durch Verbrennung von Schwefel und durch Reduction von SO^3 mittelst Kohle.

Schwefelsäure. Geber, Albertus Magnus, Basilius Valentinus, Libavius, Mayow und Lavoisier figuriren in der Geschichte derselben. Natürl. Vorkommen der SO^3 in Rio vinagre und einer heissen Quelle des Vulkans Paramo de Ruiz.

Schmelztemperaturen der verschiedenen Schwefelsäuren:

	Schmelztemperatur.
Schwefelsäureanhydrid 1. Modification	+ 20 bis 25° C.
" 2. "	+ 100°
Schwefelsäure-monohydrat (HO, SO^3)	+ 10°,5
" " " + Spur Anhydrid	— 20°
Englische Schwefelsäure ($HO, SO^3 + {}^1/_{12} HO$)	— 20° bis — 30° C.
Schwefelsäure-hemihydrat ($HO, 2SO^3$)	+ 35°
Schwefelsäure-dihydrat ($2HO, SO^3$)	+ 8°
Schwefelsäure mit 3, 4 und 5 Aeq. HO	
bleibt noch flüssig bei	— 20°
unter der Luftpumpe noch bei	— 40° C.

Tabellen von Bineau über den Gehalt wässriger Schwefelsäuren an SO^3 und HO, SO^3, verglichen mit dem spec. Gewicht und den Beaumé'schen Araeometergraden.

Fabrikation der engl. Schwefelsäure, mit guten Abbildungen erläutert; Theorie der Schwefelsäurebildung nach Weber, unter Berücksichtigung der älteren Theorie. Winkler bestätigte die Thatsache, dass das Stickoxydgas sich mit Luft in den Bleikammern bei Gegenwart von SO^3 bloss zu NO^3 und nicht zu NO^4 oxydirt.

Die Bleikammerkrystalle $= NO^4, SO^3 + 2(HO, SO^3)$, nach Weltzien; $= NO^4, SO^3 + HO, SO^3$ nach R. Müller; $= NO^3, SO^3 + HO, SO^3$ nach Weber. — Die Ausstattung des Werkes ist eine vortreffliche. Druckfehler sind äusserst selten und dann nur einzelne Buchstaben betreffend. z. B. Tobas statt Topas (S. 78 Z. 7 von unten). Nur zuweilen hätte das französische Wort besser übersetzt werden können, so z. B. anstatt molestiren belästigen gesagt werden können.

Einige Male wiederholt sich die unrichtige Uebersetzung des französischen Wortes potasse durch Pottasche (S. 169 Z. 9 von unten) anstatt des richtigen „Kali." Seite 15 Zeile 2 von unten muss statt Ae^2O^3 Al^2O^3 stehen. Anstatt langsame Verbrennungen (Seite 26 Z. 7 von unten) sollte sprachrichtiger langsame Oxydationen stehen, da eine Verbrennung ohne sichtbare Lichtentwickelung dem Sprachgebrauche zuwider ist. Beim Regenwasser und Brunnenwasser

Digitized by Google

(S. 41—42) hätte der Gehalt an salpetersauren Salzen wohl eine Erwähnung verdient.

Seite 84 wird gesagt, dass bei der Verkohlung des Holzes unter geringem Verlust an Kohlenstoff reine Kohle zurückbleibe; aber das trockne Holz enthält 50 Proc. Kohlenstoff und liefert, wie auch auf S. 85 gedruckt steht 12—16,5 Proc. Kohle bei rascher und 24,6—27,7 Proc. Kohle bei langsamer Verkohlung. Der Verlust an Kohlenstoff ist also ein sehr bedeutender.

Seite 106 Z. 7 von oben steht „das Cymol ist im Römisch-Camillenöl enthalten; dafür muss Römisch-Kümmelöl stehen; Schwefelkohlenstoff soll die Gummiarten lösen (S. 143 Z. 11 von oben); aber diese letzteren, nemlich Arabinsäure, Dextrin etc. sind unlöslich in C^2S^4. S. 148 Z. 4 von unten steht ellyptisch anstatt elliptisch.

S. 175 Zeile 13 von oben lies Rückstand anstatt Kautschuk. Bei der schwefligen Säure wird gesagt, dass sie „Pflanzenfarben“ bleiche (S. 231 oben) und als Beispiele werden angeführt: Seide, Wolle, Federn, Strohgeflecht; hier würde „organische Farbstoffe“ zu setzen sein.

Seite 231 Z. 9 von unten steht Chlorophyl, statt Chlorophyll.

Seite 250 Z. 1 von oben Röhre E^4 anstatt E'' und Seite 256 Zeile 20 und 23 von oben lies K anstatt R. —

Das Werk sei hiermit den Lesern des Archiv's auf's Wärmste empfohlen.

Jena, den 11. April 1870. *H. L.*

Lehrbuch der gesammten Pharmacie und ihrer Hülfswissenschaften, für Aerzte und Apotheker, von Dr. A. Casselmann in St. Petersburg und Carl Frederking, Apotheker in Riga. Erster Theil, zweite Abtheilung. Riga. A. Kymmel 1870. gr. 8. S. 391—796 und 41 Seiten Register.

Bei der Anzeige, welche im Märzheft des Archiv's 1869 (S. 273) von der ersten Abtheilung des vorliegenden Werkes gegeben wurde, ist der Standpunkt bezeichnet worden, welchen angesichts der Entwickelung der pharmaceutischen Wissenschaften und der besondern Mission des Verfassers unserer Auffassung nach die Beurtheilung dieses Lehrbuchs einzunehmen hat, um in Rücksicht auf diese beiden Momente dem Verfasser gerecht zu werden. Bei Beurtheilung der vorliegenden, die organische Chemie umfassenden zweiten Abtheilung ist dieser Standpunkt derselbe geblieben. In dieser Abtheilung bedient der Verf. (C. Frederking) sich der typischen Betrachtungsweise und setzt die Radicalformeln in Parenthese bei, während in der ersten Abtheilung, welche die anorganische Chemie behandelte, das umgekehrte Verhältniss stattfindet. Die Vorrede verweist ältere Apotheker, welche sich der neuen Theorie accomodiren wollen, auf die in der ersten Abtheilung gegebenen Lehren, welche zum Verständniss derselben dienen. Was der Verfasser hier weiter über die Ziele der theoretischen und practischen Ausbildung der Gehülfen sagt, ist durchaus zu billigen; denn auch der Apotheker wird im Leben nicht nach dem, was er weiss, sondern nach dem, was er leistet, beurtheilt, weder die vorwiegend theoretische Ausbildung, wie solche jetzt besonders gepflegt wird, noch eine empirische Praxis werden dauernde Erfolge erzielen, und trägt die Missachtung des rechten Gleichgewichts in

dieser Beziehung in vielen Fällen die Schuld an der geringen Prosperität von Geschäften, deren Grundlage einen besseren Erfolg erwarten liess.

In der Einleitung wird zuerst das Gemeinsame der organischen Körper und die Schwierigkeit, die Grenze zwischen anorganischen und organisch. Körpern zu ziehen, entwickelt, hierauf folgen: Erklärung der Zusammensetzung der organischen Verbindungen, Aequivalent- und Atomgewicht, die 3 Grundformen der organischen Verbindungen, Charakter derselben überhaupt und der der organischen Radicale. Substitution und Classification der organischen Körper.

Der specielle Theil gliedert sich in Kohlenstickstoffradicale, worin die Cyan- und Rhodanverbindungen abgehandelt werden; dann folgen die Kohlenwasserstoffradicale mit den betreff. Alkoholen, deren Abkömmlingen und Verbindungen etc. den Beschluss machen Alkaloïde, Glykoside, Gerbsäuren, Chromogene (Farbstoffe) Kohlenhydrate etc. In allen Abtheilungen ist dem pharmaceutischen Bedürfniss stets in ebenso grosser Ausführlichkeit als durch deutliche Erklärung der Vorgänge Rechnung getragen worden und die ungemeine Sorgfalt hervorzuheben, mit welcher alle neueren in den Apotheken wenn auch nur vorübergehend gebräuchlichen und die technischen Präparate in Betrachtung gezogen, von letzteren die weniger wichtigen wenigstens namhaft gemacht worden sind. In sehr vielen Fällen stützt sich das Gegebene auf die eigenen Versuche und Arbeiten des Verfassers. Das ganze aus gereifter Praxis und aus der Erkenntniss dessen, was der Apotheker heutigen Tages zu seiner theoretischen Ausbildung bedarf, hervorgegangene Werk, wird ein Zeugniss deutschen Fleisses auch über die Grenzen des Landes hinaus, in welchem dasselbe erschienen, Anerkennung finden.

Als Anhang zu diesem Werke giebt Dr. A. Casselmann, die von ihm bearbeiteten „Grundzüge der analytischen Chemie.“ In der Vorrede weist der Verfasser darauf hin, dass nachdem die Fabriken die chemischen Präparate billiger liefern, als der durchschnittlich in nicht sehr glänzender Lage lebende Apotheker in mittleren und kleinen Städten dieselben darzustellen vermag, diesem zwar der aus der Benutzung solcher Quellen resultirende Vortheil wohl zu gönnen, aber zu bedauern sei, dass die kleineren pharmaceutischen Laboratorien aufgehört haben, ihrer früheren Bestimmung zu dienen, die jungen Apotheker neben der pharmaceutischen Praxis in die Anfänge der analytischen Chemie einzuführen. Verfasser leitet hieraus mit Recht die Nothwendigkeit ab, den Lehrbüchern der Pharmacie einen Grundriss, wie den vorliegenden beizugeben und erinnert daran, dass selbst in der kleinsten Apotheke die praktische Ausübung der analytischem Chemie leicht zu bewerkstelligen sei. Diese Uebungen allein, eine der Grundbedingungen der pharmaceutischen Lehre, können und werden die nachtheiligen Rückwirkungen auf den ganzen Stand, welche mit der Zeit aus der mangelhaften Praxis in den Laboratorien entstehen werden nnd zum Theil bereits entstanden sind, abschwächen und aufheben. Vor Allem gehört aber Liebe zur Sache dazu; die älteren Apotheker und die früher aus diesem Stande hervorgegangenen Chemiker verstanden auch „mit der Säge zu bohren,“ ihnen standen nicht die sinnreich erdachten und ebenso construirten Geräthschaften und Apparate zu Gebote, welche die neuere Industrie auf diesem Felde bietet und dennoch haben diese Männer Arbeiten geliefert, deren Resultate noch heute als grundlegend für die neuere und auch für die „moderne“ Chemie gelten! Mögen die jüngeren Fachgenossen solchen Thatsachen gegenüber auch in bescheideneren Verhältnissen ihren wissenschaftlichen Eifer nicht erkalten lassen und dahin streben, auch mit geringeren äusseren Mitteln Brauchbares zu leisten. —

Digitized by Google

Dem reichhaltigen, aber dennoch nicht ganz erschöpfenden alphabetischen Inhalts-Verzeichniss des Werkes, neben welchem auch ein systematisches nützlich gewesen wäre, folgt das der Druckfehler: auch die zweite Abtheilung ist nicht frei von solchen, welche in diesem Verzeichniss nicht angemerkt sind; so z. B. S. 475 lurinum statt laurinum, S. 479. Tiglü statt Tiglii, S. 518 Spiritus Saponis statt Spiritus saponatus u. s. w. Die äussere Ausstattung des Buches ist gut, der compresse Druck deutlich.

Wenn wir nun hier die der Anzeige der ersten Abtheilung versuchte Vergleichung mit dem nach Zweck und Inhalt der zweiten Abtheilung ähnlichen Werke Dr. Clamor Marquart, Einführung in die organische Chemie und die Kenntniss der pharmaceutisch wichtigen organisch-chemischen Präparate. Neu bearbeitet von Dr. Hermann Ludwig, Kunze's Verlag. Mainz 1866, fortsetzen, so haben wir zuerst zu constatiren, dass die Gruppirung der Materien in dem letztgenannten Werke eine andere ist, namentlich die Zuckerarten und andere süssschmeckende organ. Substanzen in eine Gruppe „Süssstoffe" und die Proteïnsubstanzen der Thiere und Pflanzen in eine Unterabtheilung vereinigt, die Gerbsäuren, die Huminsubstanzen, die organischen Farb- und Bitterstoffe, sowie die Weichharze in der achten Gruppe, in der neunten die Pflanzenalkaloïde, in der zehnten die thierischen Basen und die stickstoffhaltigen thierischen Säuren eingestellt worden sind. Der wesentlichste Unterschied beider Werke liegt aber abgesehen von dem Unterschiede im dispositiven Theil darin, dass das Ludwig'sche Werk der dualistischen das von Frederking der Typentheorie folgt. Den Inhalt des ersten anbetreffend, so ist die dem Titel entsprechende knappe Form desselben besonders geeignet, dem jungen Pharmaceuten mit den wichtigsten Daten der dualistischen Theorie und den Eigenschaften der organisch-chemischen Präparate rasch bekannt zu machen und auch bei dieser Abtheilung die gewissenhafte Bemühung hervorzuheben, welche der Verfasser angewendet, um die Arbeiten Anderer zu angemessener Anerkennung zu bringen, so wie dass derselbe mit kritischem Blick das auszuscheiden verstanden, was für seine Zwecke zu weitführend oder nicht passend erschien. Das Gegebene kann, abgesehen von dem Wechsel der Theorien, seinem Wesen, so wie der concisen Form nach, nur anregend und nutzenbringend wirken.

— rg.

F. A. Guil. Miquel, de Cinchonae speciebus quibusdam, adiectis iis, quae in Java coluntur. Commentatio ex annalibus musei botanici Lugduno-batavi exscripta. (Amstelodami, v. d. Post 1869. 20 p. 4^{0}. (Als Separatabdruck nicht im Buchhandel).

Wer sich eingehender mit den Cinchonen beschäftigt, wird sich des peinlichen Eindruckes der Unsicherheit nicht erwehren können, welcher aus den meisten bezüglichen Schriften entgegentritt. So viel auch über diese Pflanzen seit den hispano-amerikanischen Botanikern gearbeitet worden ist, so verdienstliche Werke diese Literatur auch aufzuweisen hat, so sind wir doch noch weit von einem Abschlusse entfernt. Nicht einmal das Genus Cinchona selbst ist mit einigermassen allgemeinem Einverständnisse festgestellt und abgegrenzt, geschweige denn dessen einzelne Arten. Innere und äussere Gründe tragen Schuld an diesem Zustande der Dinge.

Digitized by Google

Jedenfalls muss eine ziemlich beträchtliche Zahl von Cinchona-Arten angenommen und zugegeben werden, dass örtliche Einflüsse, namentlich auch die Kreuzung, bedeutend auf ihre äussere Erscheinung einzuwirken vermögen. Je nachdem die Botaniker nun Darwin'sche Ansichten hineinspielen oder diagnostischen Scharfblick vorwalten lassen, wird sich bei Cinchona dieselbe Frage wiederholen, wie bei andern artenreichen und doch eigentlich nicht vielgestaltigen Geschlechtern. Die Verständigung über die Grenze zwischen Varietät und Art wird in hohem Grade erschwert. Eine eigenthümliche Schwierigkeit erwächst nun ferner aus dem Umstande, dass eine Reihe von Cinchonen in weiter Ferne von ihrer Heimath unter sehr veränderten Lebensbedingungen der Cultur anheimgefallen sind. Die Vergleichung derselben mit den typischen Formen der Cordilleren kann sich alsdann in den meisten Fällen nur eben auf Herbariumexemplare stützen, so dass der Systematiker Gefahr läuft, in Ermangelung der vollständigen Reihe von Uebergangsformen, individuellen Merkmalen specifischen Werth beizulegen.

Eine äussere Klippe erblickt Miquel weiterhin in dem Umstande, dass Kenner von Chinarinden oder mehr nur mit der chemischen Seite der Frage vertraute Fachmänner sich nicht ganz berechtigte Uebergriffe auf das Feld der systematischen Botanik erlaubt hätten. Sicherlich wird man Miquel vorerst beistimmen müssen, wenn er es für unzulässig erachtet, den Bau der Rinden bei der Unterscheidung der Arten mitsprechen zu lassen. Daran wird man erst denken dürfen, wenn einmal eine monographische Bearbeitung aller Arten nach äusserlichen Merkmalen vorliegt. Alsdann wird die anatomische Untersuchung bestätigend und berichtigend eingreifen und das letzte Wort zu sprechen haben, nachdem sie die Entwickelungsgeschichte jeder einzelnen Rinde festgestellt. Das ist der Rahmen, der erst ausgefüllt werden muss, ehe das wissenschaftlich befriedigende Gebäude der Cinchonologie aufgeführt werden kann. Diese Arbeit würde die volle Lebenskraft eines vom Schicksal begünstigten Mannes erheischen.

Dazu liefert Miquel in der genannten Schrift einen willkommenen Beitrag doppelter Art. Erstens bereichert er die Wissenschaft mit 4 neuen Cinchonen und unterwirft zweitens 13 der schon bekannten einer kritischen Besprechung, worunter jedoch 3 nach der Auffassung anderer Systematiker vielmehr dem Genus Cascarilla oder Ladenbergia angehören würden. Miquel aber giebt uns keine ausdrückliche Diagnose des Genus Cinchona. Die von ihm neu aufgestellten Arten sind die folgenden:

1) **Cinchona euneura.** Die Blätter unterseits ausgezeichnet durch die reiche und stark ausgeprägte Nervation und Behaarung, welche letztere sich auch auf die Zweigspitzen erstreckt. — Diese Pflanze war 1853 durch Hasskarl am Rio grande*) in der südperuanischen Provinz Carabaya gefunden und als C. boliviana bezeichnet worden;**) die Eingeborenen kennen sie als Cascarilla morada***) oder morada fina.

*) Scheint ein sehr unbedeutender Fluss zu sein. *Ref.*

**) Vergl. über diese ferner: Howard, Observat. on the present state of our knowledge of the genus Cinchona in Proceedings of the bot. congress held in London 1866. 200 und daraus im Archiv der Pharm. CXXX. (1867) 91 sowohl als in Buchner's N. Repertor. XVII. (1868) 65 und 154.

***) braunrothe Rinde.

Digitized by Google

2) Cinchona Hasskarliana. Der Verfasser widmet dieser Species eine sehr eingehende Beschreibung und ergänzt sie weiter durch eine nach der lebenden Pflanze entworfene Diagnose des Gartendirectors Dr. Scheffer in Buitenzorg (Java). Diese Miquel'sche Art stammt von Samen, welche Hasskarl aus Carabaya gebracht hatte. Die daraus hervorgegangene Pflanze scheint, nach Miquel, von Junghuhn theils mit C. Calisaya, theils mit C. carabayensis verwechselt worden zu sein. Da nun Miquel weiterhin C. Pahudiana und C. carabayensis identificirt, so hält er sich für berechtigt, den Werth der frühern Alkaloïdbestimmungen in C. Pahudiana zu beanstanden.

Wir dürfen nicht übersehen, dass gegen diese Miquel'sche Species und die daran geknüpften Behauptungen Protest eingelegt worden ist von Seiten eines um die Cinchonologie hochverdienten Mannes, Dr. de Vrij. Ist derselbe auch nicht Botaniker von Fach, so gründen sich seine Einwürfe doch auf so einfache Thatsachen, dass wir uns nicht gestatten können, sie mit Stillschweigen zu übergehen. In Nummer IX seiner „Kinologischen Studien"*) erklärt de Vrij, dass die sogenannte Cinchona Hasskarliana Miq. auf Java in einer von ihm genau angegebenen Pflanzung aus C. Calisaya hervorgegangen sei, welche durch den Pollen benachbarter Exemplare von C. Pahudiana befruchtet worden sei. De Vrij sammelte eigenhändig die so entstandenen Samen und machte später Junghuhn darauf aufmerksam, wie wenig die daraus aufgegangenen Pflanzen mit C. Calisaya übereinstimmten. Sind diese Wahrnehmungen richtig, so wäre die Cinchona Hasskarliana zu streichen. Zur Erhärtung dieses Urtheils schlägt übrigens de Vrij vor, einen directen Controlversuch in Java vorzunehmen und es ist zu hoffen, dass die Gegner es sich angelegen sein lassen werden, dieser Aufforderung nachzukommen. Inzwischen wird die Hybridität des fraglichen Chinabaumes auch von Dr. Anderson, dem Leiter der Cinchona-Pflanzungen in Darjeeling angenommen,**) wie denn überhaupt, wenigstens für Britisch Indien die bedeutende Rolle der Bastardbildung in den Cinchonen nachgewiesen ist.***)

Da Miquel an die Besprechung seiner C. Hasskarliana den Vorwurf knüpft, de Vrij habe bei seinen vor 1. Juli 1863 auf Java ausgeführten Analysen mehre Cinchonen und namentlich die eben genannte nicht gehörig aus einander gehalten, so widerlegt der Angegriffene†) diese Behauptung mit der Erklärung, dass er nur Rinden von ihm genau bekannter Herkunft untersucht habe. Von der sogenannten C. Hasskarliana aber war nach de Vrij damals noch kein einziges schälbares Bäumchen vorhanden, wonach es nicht wohl gerechtfertigt erscheint, die auf C. Pahudiana bezüglichen Analysen de Vrij's von diesem Gesichtspunkte aus anzufechten.

3) Cinchona subsessilis, durch Hasskarl in einigen Exemplaren aus Peru gebracht, wo sie Cascarilla zambo morada, auch Cascarilla amarilla heisst.††) Die Cinchonologen vor Miquel haben mehrfach an dieser

---

*) Nieuw Tijdschrift voor de Pharmacie in Nederland. Februarheft 1870.

**) Journal of Botany. Apr. 1870.

***) Broughton, on hybridism in Cinchonae. l. c.

†) Miquel nennt dessen Namen nicht.

††) Ueberall in der Botanik hat man den Volksnamen wissenschaftliche Anerkennung versagt, nur nicht hier. Ein guter Theil der beispiel-

Art herumgerathen, welche sich durch grössere, breitere, kaum gestielte, dichter behaarte Blätter von C. pubescens Vahl (Weddell) unterscheidet. In Java wird C. subsessilis nicht angebaut, so dass über den Gehalt ihrer Rinden nichts bekannt ist.

4) Cinchona caloptera, auf Java aus Samen gezogen, welche Hasskarl 1853 in Carabaya gesammelt. Diese neue Art sieht der C. succirubra ähnlich und war auch von Junghuhn dafür gehalten worden. Die Blätter der caloptera sind aber grösser und spitzer, von dunklerer Farbe und derberer Beschaffenheit, nicht wellig. Durch andere Merkmale nähert sie sich anderseits der C. cordifolia Mutis und der C. cordifolia Weddell, welche letztere Miquel, als von ersterer bestimmt verschieden, C. Weddelliana zu nennen vorschlägt. Nach den Analysen von Moens enthält die Rinde der C. caloptera nur wenig Chinin und viermal so viel Cinchonin, gehört also kaum zu den werthvollen Arten.

Unter den bereits bekannten Arten, welche Miquel bespricht, finden wir in erster Linie

5) Cinchona Calisaya Weddell. Die auf Java gezogenen Exemplare weichen von den südamerikanischen nicht ab, während C. Calisaya aus Britisch-Indien sich theilweise durch sehr grosse, unterseits längs der Nerven dicht behaarte Blätter von 7 bis 11 Zoll Länge und 3 bis 6 Zoll Breite auszeichnet.

In Weddell's C. Josephiana will Miquel nicht einmal eine beständige Abart anerkennen. Davon wäre zu unterscheiden eine Varietät rugosa, welche Hasskarl 1853 in Carabaya unter dem Namen C. Calisaya gesammelt. Diese Pflanze führt bei den Eingeborenen wie die Weddell'sche den Namen Jehu-Calisaya.

C. boliviana Weddell (Cascarilla morada) wird von Miquel nur für eine wenig beständige locale Form der Calisaya gehalten; sie wechselt auch mit länglichen und eiförmigen Früchten ab.

Calisaya-Rinde aus Java lieferte Moens 4,96 pC. Alkaloïde, wovon 2,84 Chinin.

6) Cinchona amygdalifolia Wedd., von Calisaya hauptsächlich durch scharf zugespitzte Blätter verschieden. Ein paar mit aufgeführte Trivialnamen vermehren unsere Kenntniss dieser Art nicht weiter.

7) Bei Cinchona scrobiculata Humb. et Bonpl. wird auf den geringen diagnostischen Werth der Blattgrübchen aufmerksam gemacht; der Speciesname ist also wenig bezeichnend.

8) Cinchona officinalis L. Die aus Britisch-Ostindien nach Java verpflanzten Exemplare stimmen mit den von Hasskarl bei Uchubamba in Peru gesammelten überein.

9) Cinchona lancifolia Mutis. Die in Java cultivirte Pflanze ist die von Karsten in der Flora Columbiae, Taf. XII. so schön abgebildete Varietät discolor, deren Samen vom Entdecker selbst den Holländern gesandt worden ist. Eilfjährige Rinde eines besonnten Baumes gab $1^3/_4$ pC. Chinin und $2^1/_2$ Cinchonin.

10) Cinchona ovata Ruiz et Pavon. Die hier gegebene Beschreibung dieser Art gründet sich auf Exemplare, welche von Weddell, Ortega (1780!), Hasskarl gesammelt worden sind. Die beigebrachte

---

losen Verwirrung in der Systematik der Cinchonen rührt von dem sonderbaren Bestreben her, die Trivialnamen in die Wissenschaft herüber zu nehmen.

Synonymik spricht für nicht allzu grosse Sicherheit der Begrenzung dieser Species.

11) Cinchona micrantha Ruiz et Pav. Die javanische Pflanze kommt mit der Weddell'schen überein; bekanntlich stimmt aber hiermit die Howard'sche Abbildung der C. micrantha nicht genau.

12) Unter Cinchona pubescens Vahl bringt Miquel einige Notizen, die sich auf Exemplare beziehen, welche Weddell gesammelt.

13) Cinchona Moritziana Karsten. Dem Verf. lagen peruanische Ex. vor.

14) Cinchona magnifolia R. et P. Ebenso

15) Cinchona Carua Miq. — Diese drei Arten gehören zu den sogenannten falschen Cinchonen, welche von manchen Botanikern von diesem Genus abgetrennt und zu Cascarilla oder Ladenbergia gezählt werden; ein Alkaloïdgehalt ihrer Rinden ist nicht nachgewiesen. Wir finden sie hier wieder mit einigen Trivialnamen geschmückt.

16) Cinchona carabayensis Weddell. In dieser Art gipfelt sich die Bedeutung der Miquel'schen Schrift, indem der Verf. erklärt, dass nach seiner Ansicht die in der Geschichte der Chinacultur auf Java so viel genannte C. Pahudiana Howard mit der eben genannten zusammen falle.

Hasskarl hatte die Samen dieser Pflanze unter dem vorläufigen Namen C. ovata aus dem mittlern Peru nach Java gebracht, wo sie von Junghuhn als C. pubescens Vahl, dann als C. lucumaefolia Pavon bezeichnet wurde. Howard hingegen hatte darin anfangs C. lanceolata Ruiz et Pavon erblickt, sie aber dann in der Nueva Quinologia als C. Pahudiana zu einer eigenen Art erhoben und abgebildet. Miquel verglich nun die Originalexemplare der C. carabayensis von Weddell mit den von Hasskarl in America als C. ovata gesammelten und den auf Java unter dem Namen C. Pahudiana erzogenen Pflanzen und fand keinen Unterschied zwischen denselben. Das etwas abweichende Aussehen der Howard'schen Abbildung erklärt er durch die Angabe, sie sei einerseits nicht mit aller wünschbaren Genauigkeit ausgeführt und stelle anderseits eine etwas ungewöhnliche Form dar.

Die sehr ausführlichen Beschreibungen, welche Miquel von den verglichenen Exemplaren giebt, lassen allerdings keine Unterschiede hervortreten, und es ist für den ferner Stehenden nicht möglich, sich in dieser Frage ein selbstständiges Urtheil zu bilden. Wir dürfen aber hier nicht ausser Acht lassen, dass neben Howard auch de Vriese und de Vrij für die Selbstständigkeit der C. Pahudiana einstehen. Indem Miquel Howard's Urtheil in diesen Dingen abweist und auch auf de Vrij's Wirksamkeit in Java einen Schatten fallen lässt, beschwört er wieder alle die bittern Erörterungen herauf, welche von frühe an die Cultur der Cinchonen auf Java begleitet haben. Es konnte nicht ausbleiben, dass de Vrij, dessen chemische Arbeiten in Indien zuerst die dortige Chinacultur in das richtige Licht gestellt und überhaupt unsere Kenntniss der Chemie der Chinarinden sehr wesentlich gefördert haben, den Fehdehandschuh aufnahm. Er forderte in der That Miquel öffentlich auf, seine Beschuldigungen gehörig zu begründen und beantwortete dessen Stillschweigen mit einer geharnischten Erklärung und Protestation,*) welche der Angreifer ruhig hingenommen zu haben scheint. Möglich dass Miquel darauf zurückkommen wird in einer ausführlichen Schrift über die javanischen Cinchonen, welche er in Aussicht stellt!

*) Nederlandsche Spectator. Jan. 1870.

Indem wir ferner Stehende in objectiver Weise von dieser herben Polemik Kenntniss nehmen, wundern wir uns, dergleichen Erörterungen in den Schriften einer auf Staatskosten unterhaltenen gelehrten Anstalt*) untergebracht zu sehen. Aber noch befremdender ist der Umstand, dass die Schrift (als Separatabdruck) nicht in den Buchhandel gegeben wurde. Man sollte doch denken, das wissenschaftliche Publikum der ganzen Welt verdiene die Berücksichtigung, sich eine wirkliche Bereicherung der Wissenschaft auch allgemein zugänglich gemacht zu sehen. Denn nicht jeder ist in der Lage, sich die Annales Musei botanici Lugduno-batavi anzuschaffen.

Um zum Schlusse nochmals auf die unglückliche Cinchona Pahudiana zurückzukommen, so ist zu erwähnen, dass Miquel folgende Analysen ihrer Rinde mittheilt, welche durch Moens ausgeführt wurden:

Alter der Rinde, Jahre	Procentgehalt an Chinin	Cinchonin u. übrige Alkaloïde
4	0,82	1,92
"	0,93	0,97
6	Spur	0,29
"	0,59	0,72
11	nichts	0,25

Hieraus ergiebt sich nun freilich, dass diese Art, wie schon Weddell (für C. carabayensis) und andere angenommen und dargethan hatten, einen weitern Anbau nicht lohnt, scheint ja sogar ihr Gehalt in auffallendem Gegensatze zu den guten Chinabäumen mit dem Alter abzunehmen. Die niederländische Verwaltung in Indien ist in der That schon 1862 und 1864 angewiesen worden, C. Pahudiana nicht ferner zu vermehren und der jetzige Leiter der dortigen Pflanzungen, van Gorkom, berichtet**) in der That über die genannte Art: „Viele davon wurden auch aufgeopfert, weil das Terrain, auf welchem sie standen, seiner günstigen Lage halber wieder urbar gemacht werden musste, um bessere Sorten darauf zu pflanzen.“ Angesichts dieser Angabe fällt es sehr auf, dass Miquel in der hier besprochenen Schrift sich bei Gelegenheit der C. Pahudiana scharf gegen Howard wendet und behauptet: „Veritati contrarium est, quod nuper exclamavit Howard, a magistratu nostro Indico iussum fuisse, arbores innumerabiles diruere et exstirpare. . . .“

Bern, Juli 1870. *Flückiger.*

Franz Schulz, botanischer Kalender für Nord-Deutschland. Wegweiser und Gedächtnisshülfe auf botanischen Excursionen für Lehrer, Botaniker und Studirende. Berlin 1869. C. Duncker.

Die Idee, welche dieser kleinen Schrift zu Grunde liegt, ist nicht übel, wenn auch keineswegs neu. Sie soll aufmerksam machen auf die in jedem Monat blühenden wichtigsten Pflanzen in der Wildniss wie in Gärten und Anlagen.

---

*) Das botanische Museum der Universität Leiden.

**) K. W. van Gorkom. Die Chinacultur auf Java. Aus dem Holländischen übertragen von C. Hasskarl. Leipzig 1869, 58.

Digitized by Google

Wenn das Werkchen auch wissenschaftlichen Werth nicht gerade besitzt, so wird es doch dem schon etwas Eingeweihten ein angenehmer Begleiter auf botanischen Spurzügen sein. Für Anfänger ist es weniger geeignet, weil es die ganze Systematik und Floristik als schon bekannt voraussetzt.

Der Stoff ist für jeden einzelnen Monat nach den Standorten angeordnet. Es sind einige auffallende empirische Kennzeichen und die Vegetationsweise angegeben. Sehr zu bedauern ist, dass Verf. bei den exotischen Gewächsen nicht das Vaterland angegeben hat; das würde das Büchlein auch dem Anfänger nutzbar gemacht haben.

In der Begrenzung ist Verf. nicht ganz streng. So z. B. wird Helleborus niger zur norddeutschen Flora gerechnet, während sie bekanntlich bei uns nicht eigentlich wild vorkommt. So gehören auch Populus alba und P. canescens nicht zur Flora, eben sowenig P. dilatata, P. monilifera, P. balsamifera. Es sind zahlreiche Pflanzen als einheimisch aufgeführt, welche nur angebaut vorkommen. Aber auch umgekehrt sind echt einheimische Pflanzen als blosse Gartengewächse aufgeführt, so z. B. Leucojum vernum, Helleborus viridis, H. foetidus, Hepatica triloba etc.

Die Orthographie der latein. Namen lässt sehr viel zu wünschen übrig. Worte wie: Petabitis, Hyssopis, Marubium, Melilothus, Marubiastrum etc. zeigen, dass Verf. nicht gerade grosses Sprachgefühl besitzt.

Trotz aller Mängel wird aber das Büchlein dem Kundigen ein in mancher Hinsicht nützlicher Begleiter sein.

H.

Dr. O. Brefeld, Apotheker. Dictyostelium mucoroïdes. Ein neuer Organismus aus der Verwandtschaft der Myxomyceten. Eine Untersuchung aus dem botanischen Laboratorium zu Halle. Mit 3 Tafeln. Abdruck aus den Abhandlungen der Kruckenberg'schen Naturforschenden Gesellschaft zu Halle. Bd. VII. Frankfurt a/M. 1869. 4. 24 Seiten.

Diese Arbeit ist an sich recht interessant. Sie trägt die starken und schwachen Seiten der Hallenser Schule zur Schau. Ob es passend war, sie als besondere Schrift abzudrucken, möchten wir bezweifeln. Es sieht das fast wie eine Reclame des Hallenser Laboratoriums aus, wenn man aus 24 Seiten über ein sehr specielles Thema ein Buch macht.

Die Schrift ist im Ganzen nicht übel ausgestattet, die Zeichnungen aber sind völlig verwaschen und undeutlich, was freilich möglicherweise Schuld des Lithographen sein kann. Interessant ist es uns, dass Verf. sich auf dem Titel als Apotheker bekennt.

Wir haben immer gefunden, dass die Pharmaceuten zu den gebildesten aller den Wissenschaften obliegenden Stände gehören, dass gerade sie sehr häufig Studien nachgehen, welche nicht unmittelbar auf ihr Fach bezogen werden können.

Der hier beschriebene Pilz geht aus eiförmigen Conidien hervor, welche Amoeben entlassen. Diese verschmelzen sich zu Plasmodien, welche durch Theilung einen Träger mit einem „Sporangium" erzeugen. Das „Sporangium" ist wieder mit jenen Conidien erfüllt.

Digitized by Google

Es würde uns zu weit führen, auf weitere Einzelheiten einzugehen. Die mitgetheilten Resultate sind höchst wunderbar und wenn auch vorläufig der Nachweis des continuirlichen Zusammenhanges der Formen völlig fehlt, so haben wir doch keine Ursache, an der Richtigkeit der Untersuchung zu zweifeln, bis sie von irgend einem anderen Forscher bestätigt oder widerlegt worden ist.

H.

L. Rabenhorst, Kryptogamen-Flora von Sachsen, der Ober-Lausitz, Thüringen und Nordböhmen, mit Berücksichtigung der benachbarten Länder. Zweite Abtheilung. Erste Hälfte. Bogen 1—12. Die Flechten. Mit zahlreichen Illustrationen, sämmtliche Flechtengattungen darstellend. Leipzig. E. Kummer. 1870.

Das Werkchen des berühmten Verfassers ist wie alle seine Veröffentlichungen vortrefflich ausgestattet. Hübsche, klare Abbildungen dienen gleichzeitig als Zierde und als Erleichterung zum Studium. Der Text ist übersichtlich und klar, und, soweit wir es vor Vollendung des ganzen Werkchens beurtheilen können, durchaus kritisch und dem neuesten Standpunkt angemessen. Niemand, der sich mit Flechten beschäftigen will, wird diese Schrift entbehren können.

H.

George Catlin, Geschlossener Mund erhält gesund. Nach der vierten Auflage des englischen Originals übersetzt von Dr. F. E. Flachs. Mit einem Vorwort von Prof. Dr. Hermann Eberhard Richter und 29 Illustrationen vom Verfasser. Leipzig, Verlag von Quandt und Händel 1870. Preis 10 Ngr.

„Niemand auf dem weiten Erdenrunde, wer dieses kleine Buch liest, wird dasselbe verurtheilen; es kommt nur darauf an, wie viele Millionen es in die Hand nehmen und aus seinem Inhalte Nutzen ziehen werden."

(*Der Verfasser*).

Auf dieses interessante Büchlein mache ich die Leser des Archivs aufmerksam.

H. L.

Digitized by Google

Anzeigen.

In unterzeichnetem Verlage erscheint:

Die Pflanzenstoffe

in

chemischer, physiologischer, pharmakologischer und toxikologischer Hinsicht.

Für Aerzte, Apotheker, Chemiker und Pharmakologen

bearbeitet von

Dr. Aug. Husemann und **Dr. Theod. Husemann,**

Professor der Chemie an der Kantonsschule in Chur. Privatdoc. der Pharmakologie u. Toxikol. an der Universität Göttingen.

60 — 61 Bogen in drei Lieferungen.

Das Werk bringt eine die gesammte darüber vorhandene chemische und medicinische Literatur erschöpfende kritische Bearbeitung aller Pflanzenstoffe, sowohl der reinen Verbindungen als auch der Gemenge und dürfte nach dem Urtheile competentester Autoritäten ein dem Practiker wie dem Gelehrten gleich unentbehrliches Hülfs- und Handbuch zu werden bestimmt sein.

Die erschienenen beiden ersten Lieferungen des Werkes — Preis jeder Lieferung 1 Thlr. 20 Sgr. — haben eine einstimmig sehr günstige Aufnahme gefunden. Die dritte (Schluss) Lieferung erscheint Ende September.

Verlagsbuchhandlung von Julius Springer in Berlin.

Kaufgesuch.

Wir suchen zu kaufen: **Annalen der Chemie** und **Pharmacie** von Geiger, Liebig W. & K. 1832 — 1869, sowohl compl. als auch einzelne Jahrg. und Hefte.

Buchhandlung von Bangel & Schmitt in Heidelberg.

Halle, Buchdruckerei des Waisenhauses.

Digitized by Google

ARCHIV DER PHARMACIE.

CXCIII. Bandes zweites Heft.

A. Originalmittheilungen.

I. Chemie und Pharmacie.

Ueber den haarförmigen Manganalaun und das manganhaltige Bittersalz vom Boschjemansflusse.

Von Prof. Dr. H. Ludwig in Jena.

In der Sammlung des pharmaceutischen Instituts befindet sich unter der Bezeichnung „haarförmiger Alaun" und mit der weiteren Angabe „Alum, found in a grotte about 200 feet above the Boschjen Mans River in the rocks; between Graham's Town and the Seaward. For Professor Wackenroder, Jena," ein schöner schneeweisser Haaralaun, mit feinen asbestartigen, aber spröden Fasern. Eine qualitative Analyse desselben von meinem früheren Zuhörer, Herrn Dr. A. Beyer und mir hatte ergeben, dass Manganoxydul, Thonerde, Schwefelsäure, Wasser und etwas Ammoniak die Bestandtheile desselben bildeten.

Herr Apotheker Carl Kanoldt (früheres Mitglied meines Institut's) ermittelte unter meiner Leitung folgende Zusammensetzung für diesen Haaralaun:

a) 0,500 Grm. des feingepulverten Mineral's gaben bei vorsichtigem Glühen, und um die Verjagung der SO^3 zu vermeiden, unter Zusatz von trocknem kohlensauren Natron bei 2 Versuchen 48,0 % Glühverlust (= Wasser und Ammoniak).

b) 1,000 Grm. des Mineral's in Salzsäure gelöst und mittelst BaCl gefällt lieferten 1,085 Grm. BaO,SO^3 bei 100° C.

Digitized by Google

Davon gaben 1,040 Grm. geglüht 1,004 Grm. wasserfreien BaO,SO^3; im Ganzen also 1,047 Grm. BaO,SO^3 = 0,359 Grm. SO^3 = 35,90 % Schwefelsäure.

c) Nachdem aus dem Filtrate der überschüssige Baryt durch verdünnte SO^3 wieder entfernt und das vorhandene Eisenoxydul durch zugesetztes KO,ClO^5 und Erhitzen in Fe^2O^3 übergeführt worden war, fällte man Thonerde und Eisenoxyd durch kohlensaures Natron aus der sehr verdünnten Lösung in der Kälte in der Weise, dass das vorhandene Manganoxydul in dem gebildeten doppeltkohlens. Alkali und der noch vorhandenen freien Kohlensäure gelöst blieb.

Die gefällte Thonerde enthielt nur Spuren von Eisenoxyd beigemengt. Sie wog getrocknet 0,154 Grm. Davon gaben 0,125 Grm. 0,085 Grm. geglühte Al^2O^3; die Gesammtmenge der Thonerde berechnet sich daraus zu 0,1047 Grm. = 10,47 % Thonerde.

d) Das Filtrat wurde unter Zusatz von NaO,CO^2 erhitzt und der gebildete Niederschlag gesammelt. Derselbe wurde wieder in HCl gelöst, das Mangan durch Schwefelammonium gefällt, wieder in Salzsäure gelöst, das etwa noch vorhandene Eisenoxyd durch NO^5 oxydirt und durch Kochen mit essigs. Natron getrennt. Es fielen nur Spuren von Eisenoxyd heraus.

Aus dem Filtrate wurde durch NaO,CO^2 das Mangan gefällt, gesammelt und geglüht. Es wurden 0,080 Grm. Mn^3O^4 erhalten = 0,07442 Grm. MnO = 7,442 % Manganoxydul.

e) Im Filtrate des Schwefelammonium-Niederschlag's liessen sich noch geringe Mengen von Kalk und Magnesia qualitativ nachweisen.

f) Eine Probe des Mineral's, mit Natronlauge übergossen, entwickelt kräftigen Ammoniakgeruch. Das Ammoniak wurde von Herrn Assistenten Burgemeister quantitativ bestimmt*) und seine Menge = 1,007 % H^3N gefunden.

---

*) 0,579 Grm. lufttrockner Haaralaun mit Natronlauge destillirt sättigte von 10 C.C. vorgelegter zehntel-normaler Schwefelsäure 3,45 C.C., enthielt also 3,45.0,0017 = 0,005831 Grm. H^3N = 1,007 Proc. Ammoniak.

Digitized by Google

g) Zusammenstellung. 100 Gewichtstheile des haarförmigen Manganammoniakalaun's vom Boschjemansflusse enthalten:

1,007	Procent	Ammoniak = H^3N,
7,442	„	Manganoxydul MnO,
10,470	„	Thonerde Al^2O^3,
35,900	„	Schwefelsäure SO^3 und
46,993	„	Wasser und
Spuren von Eisenoxydul, Kalk und Talkerde.		
101,812.		

Die Formel $(H^4NO,SO^3 + MnO,SO^3 + 6\,HO)$
$+ (H^4NO,SO^3 + Al^2O^3,3\,SO^3 + 24\,HO)$
$+ 6(MnO,SO^3 + Al^2O^3,3\,SO^3 + 24\,HO)$
entspricht obigen Zahlen.*)

Eine Analyse von Manganalaun von der Lagoabaj in Südafrika durch Apjohn (1) und eine solche des Manganalaun's vom Boschjemansflusse iu Südafrika, von Stromeyer (2) ergab folgende Procente. (Siehe Rammelsberg's Handbuch d. Mineralchemie 1860, S. 287 (a) und L. Gmelins Handbuch d. Chemie. 5. Aufl. 2. Bd. S. 659. (b).

	1. a		1. b		2.
MnO	= 6,60		7,33		1,95
MgO	= 0,36	MgO,SO^3	1,08	MgO	3,69
Al^2O^3	= 10,65		10,65		11,51
SO^3	= 33,51		32,79		36,77
HO	= 48,15		48,15		45,74
KCl	= —		—		0,20
	99,27		100,00		99,86

*)

		berechnet	gefunden
2 H^3N	= 34,0 =	0,992 %.	1,007 %.
7 MnO	= 248,5 =	7,251 „	7,442 „
7 Al^2O^3	= 360,5 =	10,519 „	10,470 „
30 SO^3	= 1200,0 =	35,016 „	35,900 „
176 HO	= 1584,0 =	46,222 „	46,993 „
	3427,0	100,000 %.	101,812 %.

7*

Digitized by Google

L. Gmelin ertheilt dem Manganalaun die Formel $(MnO, HO, SO^3) + (Al^2O^3, 3\,SO^3) + 24\,HO$, welche Formel in Procenten verlangt:

MnO	= 7,62	Proc.
Al^2O^3	= 10,88	„
$4\,SO^3$	= 33,87	„
$25\,HO$	= 47,63	„
	100,00	Proc.

Der haarförmige Manganammoniakalaun vom Boschjemansflusse wird von weissem dickfaserigen manganhaltigen Bittersalz begleitet; das letztere bildet die Unterlage des genannten Alaun's. —

Eine Analyse dieses manganhaltigen Bittersalzes, ausgeführt von Herrn H. Solbrig, Mitglied meines chem. pharm. Institut's ergab für 100 Gew. Theile:

3,62	Procent	Manganoxydul MnO,
11,27	„	Magnesia MgO,
6,10	„	Thonerde Al^2O^3,
36,28	„	Schwefelsäure SO^3,
0,32	„	Kieselsäure SiO^2 und
43,62	„	Wasser HO.
101,21	Procent.	

Diese Zusammensetzung lässt sich durch die Formel ausdrücken:

$$(MnO, SO^3 + MgO, SO^3 + 6\,HO) + (MgO, SO^3 + 7\,HO) + 2\,(MgO, SO^3 + 6\,HO) + (MgO, SO^3 + Al^2O^3, 3\,SO^3 + 24\,HO).$$

Diese Formel verlangt:

		berechnet
MnO =	35,5 =	3,59
Al^2O^3 =	51,5 =	5,22
$5\,MgO$ =	100,0 =	10,12
$9\,SO^3$ =	360,0 =	36,44
$47\,HO$ =	441,0 =	44,63
	988,0	100,00.

Diese Uebergänge aus Bittersalz durch das Doppelsalz desselben mit Manganvitriol, das des letzteren mit schwefels. Ammoniak (Mascagnin) und durch den Ammoniakalaun zum Magnesiaalaun und Manganalaun sind sehr beachtenswerth.

Digitized by Google

Ueber die chemische Zusammensetzung des Manganbraun's und Wad's, so wie über die Bedenken, welche der Benutzung desselben zur Denaturirung des von den Salinen zur Viehfütterung abzugebenden Kochsalzes entgegenstehen.

Von Prof. Dr. H. Ludwig in Jena.

(Auszug eines Gutachtens an das Grossherzogl. S. Staatsministerium zu Weimar).

Das zu der chemischen Untersuchung erforderliche Manganbraun erhielt ich durch gefällige Vermittelung der Herren Hofapotheker Dr. Dannenberg in Gotha und Apotheker Heinrich Sänger in Ilmenau. Herr Dr. Dannenberg sandte mir ein Quantum Manganbraun aus den Ohrdruffer und aus den Herzog- und Scheibe'schen Gruben. Vom Herrn Apotheker Sänger erhielt ich eine Probe Wad aus einer Elgersburger Grube mit der Bemerkung zugesandt, dass dasselbe hier nicht so häufig vorkomme, wie die anderen Manganerze, dass es als ziemlich werthlos betrachtet werde und dass die überschickte Probe 30 und noch mehr Procente Manganhyperoxyd enthalte.

Das aus den Herzog- und Scheibe'schen Gruben geförderte Manganbraun, auch Umbra genannt, ist von dunkelbrauner Farbe, im gemahlenen und geschlämmten Zustande weich und stark abfärbend. Nach einem in den Acten befindlichen Berichte sollte dasselbe enthalten:

24,5% Mn^3O^4, 38,0% Fe^2O^3, 13,0% SiO^2, 2 Proc. Al^2O^3, 5,0% MgO, 0,3% CaO, 18,0% HO und Spuren von Schwefel. (Summe 100,8).

Der Gesundheit nachtheilige Bestandtheile sollen nach jenem Berichterstatter darin nicht enthalten sein, namentlich weder Arsenik, noch Blei, noch Kupfer.

Das Manganbraun von Ohrdruff in Thüringen führt nach einem anderen, den Acten beiliegenden Gutachten bis zu circa 2,5% Kupferverbindungen.

In den Tabellen über die Production des zollvereinsländischen Bergwerksbetrieb's von Manganerzen finden sich folgende Productionsquanten mitgetheilt (für das Jahr 1861):

Digitized by Google

33402 Centn. mit 37982 Thalern Werth am Productionsorte im Herzogthum Gotha.

10110 Centn. mit 16815 Thalern Werth am Productionsorte im Fürstenthume Schwarzburg-Rudolstadt und

566 Centn. mit 458 Thalern Werth am Productionsorte im Grossh. S. Weimar.

Rammelsberg (Handb. d. Mineralchemie 1860 S. 183) theilt Analysen von Wad (Manganschaum, Groroïlith) mit, ausgeführt theils von ihm selbst, theils von Klaproth, Berthier, Turner, Wackenroder, Igelstroem, Kussin, Hornig und Scheffler, nach denen dieses Mineral neben Oxydationsstufen des Mangan's reichliche Mengen chemisch gebundenen Wassers, Eisenoxyd, Thonerde, Kieselsäure, Kalk, Talkerde, Baryt (und zwar von 0,36, durch 1,40 und 5,40 bis zu 8,1 % BaO) und zuweilen etwas Kali enthält. Unter diesen Bestandtheilen ist der Baryt als giftige alkalische Erde hervorzuheben. Nach Scheffler's Analyse beträgt seine Menge in dem Wad von Ilmenau 8,1 Proc. Die vollständige Analyse (Scheffler, Archiv d. Pharm. 2. R. 35. Bd. S. 260) zeigt

71,5	Proc.	rothes Manganoxyd,
7,1	„	Sauerstoff,
9,8	„	Wasser,
1,0	„	Eisenoxyd,
8,1	„	Baryt,
2,5	„	Kieselsäure.
100,0	„	

Dreizehn Proben von Psilomelan, deren Analysen Rammelsberg (a. a. O. S. 181—182) mittheilt (die Analytiker sind: Berthier, Turner, Bahr, Heyl, Rammelsberg, Ebelmen, Scheffler, Herter, Fuchs, Clausbruch und Schnabel) zeigen neben Manganoxyden, Kalk, Talkerde, Kali und Wasser auch Eisenoxyd (1 mal), Vanadin (0,6 %, einmal) Kobaltoxyd (zweimal, nemlich 0,03 und 0,54 Procent), Baryt (12 mal, nemlich 0,12—2,4—4,2—5,9—6,6—8,1—8,8—13,5—16,0—16,4—16,5—

16,7 %), endlich Kupferoxyd (5 mal, nemlich 0,30 — 0,36 — 0,40 — 0,46 — 0,98 %).

Im dichten traubigen Psilomelan aus der Gegend von Ilmenau fand Rammelsberg 12,68, ein anderesmal 13,12 % Baryt u. 1,95 % Kupferoxyd (a. a. O. Seite 1006).

In einem merkwürdigen Mulm (bleihaltigem Wad) vom wilden Schapbach in Baden fand Heinrich Wackenroder (damals noch Privatdocent an der Universität Göttingen):

32,73 %	Manganhyperoxydul,
12,33 „	Bleihyperoxyd,
8,00 „	Bleioxyd,
9,33 „	Eisenoxyd,
4,00 „	Kupferoxyd,
0,33 „	Ceriumoxyd,*)
0,13 „	Kieselsäure (lösliche),
2,60 „	beigemengten Quarz,
31,33 „	Wasser.
100,78 %.	

Nach Völcker (Annalen d. Chem. u. Pharm. 1846. Bd. 59. S. 27) enthält der meiste Braunstein Kobalt; fast alle Sorten Braunstein, die er untersuchte, enthielten mehr oder weniger davon, einige in so grosser Menge, dass es nicht unvortheilhaft wäre, Kobalt technisch daraus zu gewinnen. Auch fand er in allen rothgefärbten Mangansalzen immer Kobalt und zwar um so mehr, je intensiver sie gefärbt waren.

W. Gregory fand schon 1842, dass Kobalt und Nickel fast immer im Braunstein vorhanden sind. (Turner's Elements of Chemistry, London 1842, S. 416.). Er untersuchte 8 Sorten Braunstein und in 7 dieser Sorten fand er die beiden genannten Metalle. Er schied sie durch Zusatz von Schwefelammonium zur sauren Lösung, bis ein fleisch-

---

*) Wackenroder bewies durch sorgfältige Prüfung die Gegenwart dieses selten vorkommenden, bis dahin noch in keinem Fossile aus Deutschland aufgefundenen Oxyd's in dem genannten Wad (Kastner's Archiv f. d. ges. Naturlehre 1828, Bd. XIII. S. 502 und Bd. XIV. H. 2. S. 258.).

Digitized by Google

farbener Niederschlag (von MnS) entstand, Umwandlung de Schwefelmetalle in oxalsaure Salze, Auflösung derselben in Aetzammoniak. Die dunkelrothe Auflösung liess beim Stehen immer eine gewisse Menge des grünen Nickeldoppelsalzes fallen, wonach die rothe Farbe der Lösung reiner wurde. Allerdings war in den von ihm untersuchten Braunsteinsorten mehr Kobalt als Nickel vorhanden, aber in keiner fand sich das Kobalt ohne Spuren von Nickel.

Hinsichtl. der chemischen Formel für das Wad ist folgendes zu bemerken. L. Gmelin (Handb. d. Chemie. 5. Aufl. 2. Bd. S. 628.) zählt dasselbe zu dem Manganhyperoxydhydrat mit veränderlichen Beimengungen von Oxydoxydul und Oxyd, so wie von Eisenoxyd, Baryt u. s. w. Nach Rammelsberg (Handb. d. Mineralchemie 1860. S. 183.) sind manche Wade nur Gemenge von Manganoxydhydrat mit Eisenoxydhydrat; andre enthalten offenbar Manganhyperoxydhydrat. Sie sind Zersetzungsproducte anderer Manganerze.

Das Handwörterbuch der Chemie von Liebig etc. führt als Synonyme für Wad die Benennungen Brauneisenschaum, Manganschaum, brauner Eisenrahm, Brauneisenrahm, zerreibliches Schwarzbraunsteinerz, schwammartiger Wad-Graphit, Manganèse oxydé hydraté und Acerdèse auf.

Die Resultate meiner eigenen qualitativen und quantitativen chemischen Untersuchung der 3 obengenannten Wadproben fasse ich wie folgt zusammen:

I. Das lufttrockene Ohrdruffer Manganbraun enthält in 100 Gewichtstheilen:

9,75	Proc.	Wasser (und Sauerstoff) bei Dunkelrothgluht entweichend);
1,00	„	Kohlensäure, CO^2;
2,96	„	lösliche Kieselsäure, SiO^2;
1,20	„	Thonerde, Al^2O^3, phosphorsäurehaltig, löslich in Salzsäure;
Latus 14,91	„	

Transp. 14,91.		
15,55	Proc.	Eisenoxyd, Fe^2O^3;
14,93	„	Manganhyperoxyd, MnO^2;
5,02	„	Manganoxydul, MnO;
3,55	„	Kupferoxyd, CuO;
0,70	„	Kobaltoxydul, CoO;
0,42	„	Arsensäure, AsO^5;
Spuren von Antimon Sb;		
1,54	„	Baryt, BaO, löslich in Salzsäure;
4,03	„	Kalk, CaO;
0,49	„	Talkerde, MgO und
38,59	„	röthlichweissen Thon und Quarzsand, unlöslich in Salzsäure.
0,27	„	Verlust (darunter Schwefelsäure) die nicht quantitativ bestimmt wurde.
100,00.	„	

In diesem Manganbraun verhalten sich MnO : MnO^2 annähernd wie 2 MnO : 5 MnO^2. Das Kupferoxyd kann man in Verbindung mit Manganoxyd, also als Crednerit 3 CuO, 2 Mn^2O^3 annehmen. Die Menge des Crednerit berechnet sich dann zu 5,6 %.

Das Kobaltoxydul ist ohne Zweifel mit Arsensäure zu Kobaltblüthe verbunden vorhanden.

Der Baryt findet sich als eine in HCl lösliche Verbindung und wohl als manganigsaurer Baryt BaO, MnO^2.

Das Ohrdruffer Manganbraun enthält also folgende dem lebenden Thierorganismus verderbliche Bestandtheile:

	0,42	Proc.	Arsensäure
	0,70	„	Kobaltoxydul,
	3,55	„	Kupferoxyd,
	Spuren von Antimon,		
	1,54	Proc.	Baryt.
zusammen	6,21	Proc.	giftiger Metalloxyde, ausziehbar durch Salzsäure.

Bei einem Versuche, angestellt mit 10 Grm. feinzerriebenen Ohrdruffer Manganbraun, 20 Grm. Kochsalz der Sa-

Digitized by Google

line Neu-Sulza und 100 Grm. destillirten Wasser ergab sich, dass nach 24stündiger Maceration sich keins dieser giftigen Metalloxyde gelöst hatte. Als aber dieselbe Mischung, mit nur 60 Tropfen Salzsäure versetzt, weitere 12 Stunden maceriren gelassen wurde, zeigte sich das Filtrat reich an gelöstem Kupfer. Baryt war nicht in Lösung gegangen, weil das verwendete Kochsalz in Folge seines Gehaltes an Gyps (schwefelsaurem Kalk) den Baryt in unlöslichen schwefelsauren Baryt verwandelt haben musste.

Das Ohrdruffer Manganbraun ist sonach entschieden untauglich zur Denaturirung von Kochsalz, welches als Viehsalz verkauft werden soll.

Zur Controle gab ich einigen Mitgliedern meines Institut's das Ohrdruffer Manganbraun zur Analyse. Herr Pharmaceut Gustav Zöllner fand 8,35 Proc. Glühverlust und und 1,80 Proc. Baryt.

Herr Pharm. E. Scheitz fand an giftigen Metalloxyden Arsensäure, Kupferoxyd, Kobaltoxydul und Baryt; das Kupfer stellte er metallisch dar, und die Arsensäure führte Derselbe mittelst des Marsh'schen Apparates in metallisches Arsen zurück. Aehnliche Resultate erhielten Herr D. Sorge und Herr O. Biedermann. Beide fanden einen grösseren Barytgehalt, nemlich der Erstere 5,04 % BaO, der Letztere 4,17 Proc. BaO; das Mineral ist sonach ein ungleichartiges Gemenge. (Wassergehalt 9,7 %, Biedermann; 11,7 %, Sorge).

II. Das Manganbraun von Herzog und Scheibe in Gotha enthielt im lufttrocknen Zustande in 100 Gewichtstheilen:

23,18 Proc. Wasser und Kohlensäure (Glühverlust, nach Abrechnung des beim Glühen entweichenden Sauerstoffes);

43,00 „ Eisenoxyd, Fe^2O^3 (aus der Differenz berechnet, während alle übrigen Bestimmungen directe sind);

Latus 66,18 Proc.

Digitized by Google

Transp. 66,18.

16,80	Proc.	Manganhyperoxyd, MnO^2;
1,93	„	Thonerde, Al^2O^3, lösl. in HCl;
3,17	„	Baryt, BaO, lösl. in HCl;
Spuren von		Antimon, Kupfer und Kobalt;
Spuren von		Chlor (wohl als Chlornatrium vorhanden).
0,12	Proc.	Arsensäure, AsO^5;
0,39	„	Kalk, CaO;
0,11	„	Talkerde, MgO;
7,40	„	rothen Thon, unlösl. in HCl und
3,90	„	Quarzsand und Porphyrstückchen, desgl.
100,00	„	

Wenn auch in diesem Manganbraun die Menge der giftigen Schwermetalle eine gering ist, da nur Spuren von Sb, Cu und Co und nur 0,12 Proc. AsO^5 gefunden wurden, so ist doch bei solchen mechanischen Gemengen keine Garantie zu übernehmen, dass dieser Gehalt an giftigen Substanzen zu jeder Zeit ein so geringer sein werde.

Zu diesem Bedenken gegen die Benutzung des vorliegenden Manganbraun's zur Denaturirung von Kochsalz kommt noch der hohe Gehalt an lösl. Baryt (3,17 Proc.) Bei einem Macerations-Versuche, wo dieses Manganbraun mit wässriger Kochsalzlösung (Sulzaer Kochsalz mit geringem Gypsgehalte) unter Zusatz von ein wenig Salzsäure 12 Stunden lang in Berührung blieb, ergab sich, dass deutliche Spuren von durch HS fällbaren Schwermetallen und deutlich erkennbare Mengen von Baryt in Lösung gegangen waren.

Herr Assistent L. Stahl fand 22 Proc. Glühverlust und 2,52 Proc. Baryt, lösl. in Salzsäure;

Herr Assistent Weinhold 22,36 Proc. Glühverlust und 2,95 % Baryt.

Herr Pharmaceut Rottmann wies in diesem Manganbraun das Arsen ebenfalls nach und stellte Arsenflecken mittelst des Marsh'schen Apparates daraus dar.

Digitized by Google

Das Manganbraun von Herzog und Scheibe in Gotha kann mithin ebenfalls nicht zur Denaturirung des Kochsalzes, welches als Viehsalz verkauft werden soll, dienen.

III. Das Wad von Ilmenau (Elgersburg) enthält in 100 Gewichtstheilen:

2,50	Proc.	Wasser, durch schwache Rothgluht ausgetrieben (also wohl noch begleitet von etwas Sauerstoffgas);
5,15	„	lösliche Kieselsäure, SiO^2;
0,60	„	Thonerde, phosphorsäurehaltig, löslich in HCl;
0,50	„	Eisenoxyd, Fe^2O^3;
50,38	„	Manganoxydul MnO (aus der Differenz berechnet; alle übrigen Bestimmungen sind directe).
28,92	„	Manganhyperoxyd, MnO^2;
0,93	„	Arsensäure, AsO^5;
Spuren	von	Antimon, Kupfer und Kobalt;
0,49	„	Baryt, BaO, lösl. in HCl;
0,83	„	Kalk, CaO.
6,15	„	röthlichen Thon, unlösl. in Salzsäure und
3,55	„	Porphyrstückchen und Quarzsand.
100,00	„	

Die Gesammtmenge der giftigen Beimengungen ist zwar hier geringer als bei den beiden vorigen Wadsorten, allein der Arsengehalt ist höher als bei diesen und muss schon desshalb dieses Wad von der Anwendung zur Denaturirung des Kochsalzes ausgeschlossen werden, wozu es wegen seiner Dichtigkeit sich auch nicht eignen würde. Bei einem Controlversuche, welchen Herr Pharmaceut Grau anstellte (mit 30 Grm. dieses Wad's), fand derselbe nicht unbedeutende Mengen von Arsen und Baryt, sodann Spuren von Kupfer und Kobalt in dem salzsauren Auszuge dieses Mineral's.

Aus sämmtlichen Analysen des Thüringer Manganbraun's und Wad's ergiebt sich ein nicht unbedeutender Gehalt an

Digitized by Google

giftigen, in Salzsäure löslichen Bestandtheilen; es enthielten nemlich 100 Gewichtstheile

	des Manganbraun's von Ohrdruff	des Manganbraun's von Gotha	des Wad von Ilmenau (Elgersbug)
Arsensäure AsO^5	0,42	0,12	0,93 Proc.
Kupferoxyd CuO	3,55	Spuren	Spuren
Kobaltoxydul CoO	0,70	Spuren	Spuren
Antimon Sb	Spuren	Spuren	Spuren
Baryt BaO	1,54	3,00	0,49 „
	und mehr.		

Da diese giftigen Bestandtheile schon durch verdünnte kalte Salzsäure in Lösung geführt werden, so ist es bedenklich, die genannten Mineralien dem Kochsalze beizumischen, welches als Viehsalz Verwendung finden soll, weil ohne Zweifel durch den salzsäurehaltigen Magensaft der Thiere jene giftigen Bestandtheile in Lösung versetzt werden können.

Dass auch die Mangansalze eine nicht unbedenkliche Wirkung auf den thierischen Körper ausüben können, zeigte schon C. G. Gmelin (in seinen Versuchen über die Wirkung von Baryt, Strontian, Chrom, Molybdän, Wolfram, Tellur, Titan, Osmium, Pt, Jr, Rh, Pd, Nickel, Kobalt, Uran, Cerium, Eisen und Mangan auf den thierischen Organismus; Tübingen 1824).

Im Betreff des Ganges der Analyse erwähne ich, dass von der wohlgemengten grösseren Quantität der verschiedenen Manganbraun-Proben 10 Grm. zur Untersuchung auf die giftigen Bestandtheile genommen und mit starker Salzsäure behandelt wurden. Die Lösung fand unter starker Chlorentwickelung statt, wobei Sand, Porphyrstückchen und thonige Theile ungelöst hinterblieben.

Die mit Wasser verdünnte filtrirte Lösung wurde erhitzt, und so lange schweflige Säure hindurch geleitet, bis alles Fe^2O^3 zu FeO reducirt war. Dabei fiel der vorhandene BaO, an die gebildete SO^3 gebunden, nieder. Das durch Kochen von SO^2 befreite Filtrat wurde mit HS behandelt und das gefällte AsS^3 und CuS auf bekannte Weise getrennt. Aus der von AsS^3 und CuS abfiltrirten Flüssigkeit wurde

Digitized by Google

nach Ueberführung des FeO in Fe^2O^3 (durch KO, ClO^5) mittelst kohlens. Natrons und essigs. Natrons das Eisenoxyd entfernt und aus der, freie Essigsäure haltenden Lösung durch HS das Kobalt gefällt. Dasselbe war frei von Nickel. —

Diese Untersuchungen zeigen aufs Neue, wie die Eisenoxydhydrate für die Natur das Mittel sind, Arsensäure aus den natürlichen Wässern zu entfernen; weiter, wie vorsichtig man sich zu benehmen hat, um bei gerichtl. Untersuchungen kein Arsen zufällig in die zu untersuchenden Gegenstände zu bringen. Denn ebenso gut, wie im Manganbraun und Wad, kann sich Arsen im käuflichen Braunstein befinden, dessen Anwendung dann zur Chlorentwickelung und Zerstörung organischer Substanzen bei gerichtl. chemischen Analysen nicht gerechtfertigt ist.

A. Bettendorff's Reagens auf Arsen.

A. Bettendorf empfiehlt*) das Zinnchlorür, um einen Arsengehalt der rauchenden Salzsäure nachzuweisen. Das Arsen wird dadurch mit einem etwa $1^1/_2$ bis 4 Proc. betragenden Zinngehalt metallisch abgeschieden. Die Probe ist sehr empfindlich, $^1/_{475000}$ Arsen ist noch erkennbar. Bettendorf wendet das Zinnchlorür auch an, um metallisches Antimon, Schwefelantimon und Brechweinstein auf Arsen zu prüfen. Diese Methode ist ihrer raschen Ausführbarkeit und Feinheit halber bei Apothekenrevisionen zu empfehlen und stellt sich der Stromeyer'schen Probe zur Seite. Der Brechweinstein wird in rauchender Salzsäure gelöst und das Zinnchlorür ohne Weiteres eingetröpfelt. 0,5 Brechweinstein in 2,0 rauchender Salzsäure gelöst, erwiess sich bei Zusatz von 10 Tropfen Zinnchlorürlösung arsenikfrei, aber

*) (Verhandl. d. naturhist. Vereines d. preuss. Rheinl. u. Westphalen, Chem. Sect. d. Niederrhein. Gesellschaft f. Natur- u. Heilkunde; Zeitschr. f. Chem. 1869, S. 492; Neues Jahrb. f. Pharmacie 1869, Bd. XXXII, H. 3. S. 146.; Pharm. Centralhalle 1870. Nr. 22 u. 23.).

Digitized by Google

1 Tropfen der officinellen Fowler'schen Solution bewirkte einen deutlichen schwärzlichen Niederschlag. Das Schwefelantimon (resp. Goldschwefel) löst man gleichfalls in heisser rauchender Salzsäure mit Zusatz von ein wenig Salpetersäure.

Weppen.

Quantitative Bestimmung des Bleies in einem bleihaltigen Weinstein;

mitgetheilt von H. Ludwig.

Herr A. Steudemann, jetzt Apotheker in Surabaya auf Java, stellte, als er noch Mitglied meines Instituts war, auf meine Veranlassung die folgenden Untersuchungen mit einem bleihaltigen Tartarus depuratus an, der bei einer Apothekenrevision vorgefunden worden war. Die Voruntersuchung ergab, dass dieser Weinstein ein sogenannter gereinigter Weinstein war, der ausser Kalk und Spuren von Eisen auch Blei enthielt.

50 Grm. desselben wurden mit überschüssigem Ammoniak behandelt; es blieb ein kalkreicher Rückstand, der, da er sich bleihaltig erwies, in Salzsäure gelöst wurde. In die ammoniakalische Lösung wurde reichlich HS eingeleitet, ebenso in die salzsaure, nachdem dieselbe sehr stark mit Wasser verdünnt worden war.

Der Schwefelwasserstoffniederschlag der ammoniakalischen Flüssigkeit, der auch Eisen enthielt, wurde auf das gewogene Filter gegeben, einmal mit Wasser nachgewaschen und dann nach und nach auf dasselbe Filter die salzsaure Lösung mit sammt dem Schwefelniederschlag gegeben; dadurch wurde das mit niedergefallene Schwefeleisen der alkalischen Flüssigkeit wieder in Lösung gebracht und entfernt, sowie gleichzeitig sämmtliches Schwefelblei vereinigt. In den ablaufenden Flüssigkeiten konnte nur Eisen, kein Blei mehr, nachgewiesen werden. Zuletzt wurde mit Wasser nachgewaschen, bis keine Reaction auf HCl mehr zu erhalten war. Das getrocknete und gewogene

Digitized by Google

Filter ergab 0,031 Schwefelblei in 50 Grm. Weinstein, demnach 0,062 Grm. in 100 Grm.; dies entspricht 0,054 Grm. reinen Blei in 100 Grm. Weinstein.

Zur Controle wurde das Filter vorsichtig in der Flamme verbrannt, die Asche in einem Schälchen mit concentrirter NO^5 im Sandbad zur Trockne eingedampft und dies noch einmal wiederholt. Beide Male zeigte sich ein grünblauer Salzrand um die fast weisse Masse, dies liess auf eine geringe Menge Kupfer schliessen. Es wurde Alles in wenig Wasser und einigen Tropfen NO^5 gelöst und dann mit verdünnter SO^3 das Blei als PbO, SO^3 gefällt, auf gewogenem Filter gesammelt, ausgewaschen, getrocknet und gewogen.

Es betrug auf 100 Grm. Weinstein berechnet 0,074 $PbO, SO^3 = 0{,}0501$ Pb $= 0{,}0577$ PbS. Das Filtrat, welches von dem schwefelsauren Bleioxyd, als Niederschlag ablief, gab wirklich mit Ammoniak und Ferrocyankalium Reactionen auf Kupfer; doch waren die Mengen desselben zu gering, um sie quantitativ direct bestimmen zu können. Wollte man die Differenz des oben gefundenen PbS mit dem aus dem PbO, SO^3 berechneten PbS ganz als Schwefelkupfer in Rechnung bringen, so würde dasselbe gleich der Differenz 0,0043 betragen und 0,0043 CuS = 0,0028 Cu sein. Doch ist diese Quantität jedenfalls noch zu hoch gegriffen.

Dieser Weinstein enthält also 0,501 Theil metall. Blei in 1000 Theilen oder kurz 0,5 pro Mille Blei,

Spuren von Kupfer,

Spuren von Eisen und

eine unbestimmte Menge von weinsaurem Kalk als Verunreinigungen des Tartarus depuratus.

Ueber Cortex Esenbeckiae febrifugae Martius und ihre Bestandtheile.

Von Carl am Ende, Apotheker.

In einem, am 20. Februar 1829 in der Königlichen Akademie der Wissenschaften zu München gehaltenen Vortrage erwähnt von Martius als eine der vorzüglichsten Droguen,

Digitized by Google

die er auf seiner Reise in Brasilien kennen gelernt, der Cortex Esenbeckiae febrifugae, der früheren Cort. Evodiae febrifugae St. Hil; namentlich in den Provinzen von Bahia bis zum Maranhao gegen die dort endemischen Fieber im Gebrauch. Sowohl er als auch sein Begleiter, von Spix, hätten dieselbe bei leichteren Anfällen mit Erfolg an sich angewandt.*) An Martius' Vortrag anknüpfend, giebt sodann Buchner, der bereits die von Martius besprochenen Droguen einer vorläufigen Untersuchung unterworfen hatte, als den wirksamen und Hauptbestandtheil der C. Esb. febrif. das Alkaloïd Esenbeckin an,**) von einer kleinen Menge eines eisengrünenden Gerbstoffes etc. begleitet. Leider war Buchner verhindert, seine Arbeiten über diesen Gegenstand fortzusetzen, und schliesst sich auch noch die nächstfolgende Arbeit, von Nees von Esenbeck jun. ausgeführt, in der Hauptsache an jene an,***) so erklärte doch später Winkler für ihren Hauptbestandtheil anstatt des Esenbeckin's Chinovasäure†) und schliesst von diesem damals noch Chinovabitter bezeichneten Stoffe, und seinem Vorkommen in der China St. Luciae zurück, dass für beide eine Abstammung von nahe verwandten Bäumen, wahrscheinlich verschiedenen Species eines Genus mit ziemlicher Gewissheit anzunehmen sei. Buchner jedoch, fussend auf die Ergebnisse der erwähnten Untersuchungen und andererseits auf die genauen Beobachtungen von Martius, zögert noch, diese Ansicht auch zu der seinigen zu machen. Einmal müsste dann Cortex China St. Luciae falsch von Exostemma floribundum abgeleitet sein, dann aber verhielten sich doch das damals noch sogenannte Chinovabitter und das Esenbeckin gegen Reagentien verschieden.††) Er fordert daher Winkler zu einer wiederholten Untersuchung auf, die wir dann unter dem Titel „Bestätigung der Identität des Bitterstoffes

*) v. Buchner. Rep. d. Ph. B. 31. S. 337. u. f.

**) v. ebendort. S. 383. u. f.

***) v. dasselbe. Bd. 37. S. 1. u. f.

†) v. dasselbe. II. Reihe. Band 31. S. 51. u. f.

††) Buchn. Rep. d. Ph. II. R. B. 31. S. 61 u. f.

Digitized by Google

der Esenbecks-Rinde und der China nova" veröffentlicht finden, sodass Buchner in seiner Nachschrift zu dieser Mittheilung schliesst, nicht nur indifferente, auch heroischer wirkende Stoffe kämen in den Pflanzen verschiedener Familien vor.*) Schienen nun auch alle Zweifel über die Bestandtheile der C. Esb. febrif. beseitigt,**) so sprach doch Herr Dr. Cl. Marquart in einem Briefe an Professor Dr. Ludwig in Jena im Jahre 1866 die Ansicht aus, dass diese Rinde noch eine neue Untersuchung verdiene. Dem Herrn Professor Ludwig danke ich sodann die Anregung zu den folgenden Untersuchungen, wie ich auch ihm für den freundlichen Rath und die Ueberwachung des in seinem Laboratorium ausgeführten Theils der Arbeiten hiermit meinen ergebensten und wärmsten Dank ausspreche.

Die Stammpflanze unserer Rinde, Esenbeckia febrifuga. Mart., Evodia febrifuga St. Hil., Rutaceae, Juss., Fam. Diosmeae, zieht sich nach Mart.***) auf den Küstengebirgen Brasiliens von St. Paulo bis zur Provinz Bahia, kommt jedoch in der Nähe von Rio Janeiro weder auf den Ausläufern der Serra und noch weniger in dem flacheren Küstenlande vor; auch aus den Gegenden um Cantagallo konnte sie nicht erhalten werden und muss daher auf die Beschreibung und Abbildung des Ph. v. Martius verwiesen werden, der allerdings nichts hinzuzufügen bleibt. Ihre Stellung im System geht daraus mit unzweifelbarer Sicherheit hervor, und will ich hier nur das allerwesentlichste daraus wiederholen. Der Kelch ist 5theilig; die unterständige 5lappige Scheibe trägt an der Innenseite die Staubgefässe, die Eichen liegen in dem von einer unterständigen Scheibe umschlossenen 5fächrigen Ovarium anfangs zu 2, bis zur Reife verkümmert meist je 1, und zeigt dann die 5knöpfige nach Innen aufspringende Kapsel die innere sich ablösende Frucht-

---

*) ebenda. S. 332 u. f.

**) Lehrbuch der org. Chemie v. Dr. A. Strecker. III. Aufl. S. 513.

***) v. Martius. Nova genera et spec. plant. Bras. Vol. III. S. 80. u. f.

Digitized by Google

haut. Die anfangs drüsige Fruchthaut bedeckt sich zur Reife mit Igelstacheln. Esenbeckia febrifuga trennt sich von den anderen aufgeführten Arten leicht in der Weise:

Esbck. grandiflora hat folia unifolia alterna,
„ maurioides „ ternata, sessilia, oblonge lanceolata,
„ latifolia „ „ obovata repando marginata,
„ febrifuga „ „ stipitata.

Eben sowenig herrschen wohl noch Zweifel über die Ableitung der Cortex Chinae Piton von Exostemma floribundum und verweise ich von den verbreiteteren auf die Werke von Berg, Geiger und Hayne.*) Die Rinde der Esbck. febrf. findet sich unter verschiedenen Namen im Handel, Ph. v. Mart. führt sie als in der Provinz Bahia unter dem Namen Angostura oder Angostura brava bekannt an, ausserdem finden wir an anderen Orten Tres folhas vermelhas, Laranjeirado Mato, von jenem auch, jedoch nicht als Handelsbezeichnung, mit aufgeführt, ferner dass sie in der Ruiz'schen Sammlung unter dem Namen Cortoza antifebril de Nueva Espagna enthalten sind;**) in der Provinz Rio und auch in S. Paulo sind ihre gebräuchlichsten Bezeichnungen Quina do S. Paulo, und Quina do Mato, während unter Tres folhas wenigstens bei dem Volk schon verschiede Bäume scheinen verwechselt zu werden, und gilt dies namentlich für eine Rinde tres folhas verdes, welche mir hier auch für Esenbeckia angegeben ist. Ebenso kam sie noch nach Europa unter dem Namen Cortex adstringens, als China de Rio Janeiro und als Cortex Piauhy.***)

Die untersuchte Rinde wurde mir von Herrn Dr. Marquart in Bonn überlassen. Ebenderselbe hat auch Herrn Dr. Winkler das Material zu seinen Untersuchungen gelie-

*) Berg, Pharm. Botan. IV. Aufl. S. 301.; Geiger, Pharm. Bot. II. Aufl. S. 986. Hayne, Gewächskunde. Bd. 7. S. 45.

**) Ph. v. Martius jun., Pharmacogn. S. 136.

***) vide vorige Nota.

Digitized by Google

fert und führt dieser selbst die Bestätigung dieser Rinde als der ächten durch Ph. v. Martius an.*)

Die Rinde ist specifisch schwerer als Wasser und sinkt selbst noch nach wiederholter Extraction durch Weingeist, vollständig benetzt, in demselben unter; sie besteht im Grossen und Ganzen aus 1—2 Zoll langen, $^1/_2$—1 Linie und nur sehr selten dickeren Stücken, die dann noch $^1/_4$ — $^1/_2$ Zoll breit sind; natürlich variiren diese Grössendimensionen noch ein wenig um diese Durchschnittszahlen. Staub enthält die harte Rinde sehr wenig. Die etwas warzige Aussenrinde wird von einer je nach dem Alter verschieden starken Korkschicht gebildet, die namentlich bei älteren Stücken auch in Farbe ziemlich der der Cortex Angosturae verae gleicht; bei den dünneren schimmert dagegen die Innenrinde schon durch, leicht tritt letztere bei allen durch Kratzen hervor, endlich zeigt noch die Aussenrinde, jedoch seltener, bis zu Rissen ausgebildete Längsstreifen, die Risse dann ohne erhabene Ränder. Die roth- bis kaffee-braune Innenrinde, welcher nur noch selten der gelblich weisse Splint anhaftet, lässt sich auf der Innenseite häufig bei älteren Stücken in dünnen, aber etwas breiteren Splittern abreissen; sehr fein tritt diese Splitterung auf dem Bruche auf, und ist die Rinde häufig auf der Innenseite dem Verlauf der Bastbündel folgend erhaben gestreift. Die Bastbündel selbst, zuweilen ziemlich massig vereinigt, treten auf dem glatten Querschnitte diesen zugleich fein parallelstreifig marmorirend, schon dem blossen Auge erkenntlich auf.

Unter dem Mikroskop betrachtet zeigt sich die Aussenrinde aus mehren Reihen von tangential gestreckten, fast viereckigen und sehr regelmässig gelagerten Zellen gebildet, die jedoch nach Innen zu nicht ganz scharf begrenzt abschneiden. Die übrige Rinde zeigt sich aus zwei sehr genau charakterisirten und gegen einander abgegrenzten Zellarten gebildet, von denen die einen äussern in tangential gestreckten Reihen gelagert, die anderen dagegen ihre Hauptrichtung senkrecht

*) an bereits angef. O.

Digitized by Google

haben; letztere die Hauptmasse der inneren Schichten bildend, sind jedoch tangential durchaus nicht so gegen die äusseren abgegrenzt, dass man in dieser Richtung zwei besondere Schichten aus ihnen unterscheiden könnte, im Gegentheil gehen sie auf den verschiedenen Schnitten sehr unregelmässig und allmählig in einander über. Jene tangential gestreckten und dem Volumen nach im Ganzen bedeutend grösseren Zellen, schliessen besonders viel Intercellularräume zwischen sich ein, und zeigen sich auf dem tangentialen Längsschnitt fachartig zwischen die anderen eingelagert; sie trennen endlich die Bastgruppen, sich nach Innen zu oft in der Breite verschmälernd. Die anderen kleineren Zellen, nach aussen zu sehr kurz und mit oft noch zur Wand senkrechten Querwänden, werden nach Innen zu länger und oft spitz zulaufend; zugleich wie die Bastzellen in Bündel gelagert, communiciren diese Bündel in vielfachen Verästelungen so mit einander, dass durch diese, ganz gleichartig bei den Bastzellen auftretende Lagerung, eine ganz eigenthümliche Aehnlichkeit zwischen diesen beiden Geweben zu Stande kommt. Eben dasselbe fand ich auch noch bei einer anderen bei Coriovado vorkommenden Rutacee, den Blättern und der Frucht nach höchstwahrscheinlich Esb. grandiflora, und fand sogar im Splint derselben sowohl von diesen Prosenchymzellen bedeutend lange und oft spitz zulaufende, oft dann am anderen Ende etwas keulig verdickt, wie auch einige mit bedeutend verengertem Volum; endlich fand ich bei dieser noch Bastzellen mit ziemlich weitem Volum.

Steinzellen fehlen bei der Esenbeckia ganz. Was die an anderen Orten*) erwähnte Aehnlichkeit äusserer Merkmale zwischen der C. Esb. febrf. und der China St. Luciae betrifft, so habe ich leider eine China St. Luc., wie die dort beschriebene, nicht erhalten können, namentlich mit jener Korkrinde versehen; die der Jenenser Sammlung (des pharm. Instituts) sind durchaus verschieden, meist mit einer platten, Flechten tragenden Epidermalschicht und die der Sammlungen des Jardin

*) vide Not. 1, S. 113

des Plantes in Paris, die ich noch vergleichen konnte, zeigen sich noch abweichender und sehen der China de Rio Janeiro ähnlich, die von Ladenbergia Riedeliana Kl. abgeleitet wird. Die Rinden der Jenenser Sammlung sind von Schleiden aufgenommen. Eher gleicht Cort. die Esenbeckia-Rinde der Piauhy, doch ist letztere durch Fehlen des kleienartigen Ueberzuges, durch Grösse und Dicke der Stücke, und durch die fast braunrothe Farbe der Innenseite leicht zu unterscheiden.

Zur Untersuchung auf die chemischen Bestandtheile der Rinde übergehend, so wurden, einmal um etwaige Andeutungen zu erhalten, welcher der früheren Bearbeitungen vielleicht zu folgen, und wenn möglich selbst schon etwas Bestimmteres herausfinden zu können, zuerst ein kaltes Infusum und ein Decoct von je 1 Unze auf 8 Unzen Colatur bereitet und mit diesen beiden folgende Prüfungen angestellt:

A. Der kalte Auszug filtrirt leicht und klar, ist dunkelweinroth, sehr bitter, röthet Lackmus, schäumt etwas, und bedeckt sich beim Stehen mit stark schillernden faltigen Häuten; Leimlösung giebt weder direct noch auf Zusatz von HCl selbst nach längerem Stehen irgend eine Fällung.

Eisenchlorid giebt eine dunkelgrüne Färbung, und Galläpfelinfusum sogleich einen grauen flockigen Niederschlag.

Brechweinstein ergiebt nichts und schwefelsaures Kupferoxyd nur langsam auftretende Trübung und Niederschlag, sehr stark wird dieser aber durch essigsaures Bleioxyd und durch Silbersalz hervorgebracht.

B. Das bedeutend dunkler gefärbte Decoct filtrirt sehr langsam, trübt sich beim Stehen, und verhält sich im Ganzen wie das Infusum, nur dass die Reactionen noch stärker auftreten. Von beiden wurde nun ein grösserer Theil mit einer Lösung von Bleizucker ausgefällt und zuerst:

Digitized by Google

a) der Niederschlag durch Schwefelwasserstoff zersetzt, in dem dann von Schwefel, Schwefelwasserstoff etc. befreiten Filtrat bringt*)

Leimlösung keinen Niederschlag hervor, Eisenchlorid färbt sehr intensiv grün, und Kochen mit Salzsäure erzeugt eine flockige Trübung;

b) in der von dem Bleiniederschlag abfiltrirten vom Pb befreiten Flüssigkeit, die sehr bitter ist, erzeugt Gerbsäure eine starke Trübung.

Sodann wurden die Rindenrückstände mit Wasser, in welchem etwas Kalk abgelöscht war, ausgekocht, färbten sich hierbei jedoch sehr schnell so intensiv zuerst roth, dann aber dunkelbraun, dass hierbei jedenfalls bedeutende Zersetzungen auftreten müssen, und ergeben auch die früher erhaltenen Flüssigkeiten, nachträglich ebenfalls mit Alkalien (Kali und Kalk) erhitzt, dieselben intensiven Färbungen. Hierdurch, sowie wegen Mangel an jeder Reaction auf Thierleim,**) indem dafür aber auf der anderen Seite eine eisengrünende Säure und ein durch Gerbsäure fällbarer Bitterstoff (mög-

---

*) Um unnöthige Wiederholungen zu vermeiden, bemerke ich, dass hierbei stets nach der Weise verfahren wurde, dass die Bleiniederschläge mit destillirtem Wasser angerührt, mit HS behandelt wurden; ferner dass in die bleihaltigen Filtrate direct Schwefelwasserstoff eingeleitet, durch Eindampfen der Schwefelwasserstoff vollständig verjagt, und die wieder etwas verdünnte Flüssigkeit durch Filtriren von etwa abgeschiedenem Schwefel befreit wurde. Das Schwefelblei wurde nach gutem Auswaschen mit kaltem Wasser, dann stets mit Weingeist ausgezogen, und ausser wo bemerkt, aus diesem nichts erhalten; Wasser bezieht sich stets auf destillirtes und Weingeist, Alkohol oder Spiritus auf fuselfreien Weingeist von 90 Volum-Proc. Ferner wurden sämmtliche Arbeiten, wo Wärme anzuwenden, Digeriren, Destilliren, Abdampfen etc. stets aus dem Wasserbade vorgenommen, und waren grössere Mengen von Spiritus, Aether etc. zu vertreiben, unter Auffangen dieser in einer Retorte, wobei denn ebenfalls keine besonderen Destillationsproducte, namentlich keine Riechstoffe erhalten wurden.

Niederschläge wurden gut ausgewaschen erst weiter verarbeitet etc., da diese einfacheren Manipulationen als selbstverständlich vorauszusetzen.

**) Hierdurch besonders von der Piton China verschieden, deren Reactionsverhalten in Buchn. Rep. d. Ph. Bd. 75. S. 310 nachzulesen ist.

Digitized by Google

licherweise auch ein Alkaloïd) angedeutet, liess ich mich bestimmen, von den durch Winkler befolgten Auszugsmethoden abzugehen und zu der von Buchner überzugehen, bei dem weiteren Verfahren aber jede Anwendung von Alkalien ausser zur endlichen Prüfung möglichst zu vermeiden.

Die Versuche selbst wurden nun in 2 Reihen ausgeführt, bei der ersten dieser, zu der 500 Grm. Rinde in Anwendung genommen, konnte ich noch in Jena unter der freundlichen und ausgezeichneten Leitung des Herrn Prof. Ludwig arbeiten, die 2., mit 1000 Grm. Rinde ausgeführt, wurde zur Constatirung theils der bereits erhaltenen Resultate, theils, wo diese zum Theil wegen Mangel an Zeit noch nicht genügend erhalten worden waren, zur weiteren Feststellung hier*) ausgeführt. Da letztere sich in der Hauptsache stets an die ersteren halten, so sollen die Hauptgruppen aus beiden im Zusammenhang behandelt werden.

Jene 500 Grm. Rinde wurden mit 1500 Grm. Weingeist zuerst 48 Stunden bei 35—40° R. digerirt, und nachdem die Flüssigkeit abgegossen, dieser I. Auszug sofort in Arbeit genommen. Zur vollständigen Erschöpfung wurde die Extraction dann noch 2mal mit 1000 Grm. Weingeist wiederholt (II. u. III. Auszug); sodann wie jedes vorhergehende Mal die Rinde gut abgepresst, wurde dieselbe noch 2 Mal mit einem Kalkwasser, welches jedes Mal auf 1000 Grm. Filtrat mit 60 Grm. Kalk abgelöscht war, gut ausgekocht, und diese beiden zuletzt erhaltenen Auszüge, da sie sehr schäumten und nicht filtrirbar waren, vorläufig zum Absetzen an einen kühlen Ort gestellt.

Der erst erhaltene Auszug wurde nun nach 24stündigem Absetzenlassen filtrirt; der gesammelte Niederschlag, in dem neben dem feinen Rindenpulver Amylum enthalten sein konnte, wurde zur Prüfung theils auf weissem Papier ausgebreitet,

*) In Rio de Janeiro, wo sich Herr von Ende 1867 aufhielt; später erhielt ich von Demselben diese Abhandlung aus Hoboken, Unit. States, zugesendet.

Digitized by Google

theils kalt und unter Erwärmen der Behandlung mit Jod unterworfen, ohne dass jedoch auf die eine oder andere Weise weder blaue Färbung, oder so gefärbte Körnchen auch nicht unter dem Mikroskop erhalten werden konnten.

Das Filtrat wurde sodann zum Extract eingedickt und dies nun noch mit Wasser verdünnt, bis die dicke Ausscheidung, die sich zuerst, so lange wenig Wasser noch hinzugefügt war, bei dem Umrühren noch weiter auflöste, dies nicht mehr that, und flossen die dicken grauen Flocken nach 24 Stunden zu einer zähflüssigen Masse zusammen; die überstehende zwar schon klare Flüssigkeit wurde noch filtrirt, sodann mit einer Lösung von essigsaurem Bleioxyd vollständig ausgefällt, und dieser Niederschlag auf dem Filter gesammelt. Es resultirten hierbei:

A) eine abgeschiedene harzartige Masse,

B) durch Bleisalz ausgefällte Säuren,

C) in dem Filtrate hiervon etwa enthaltene Bitterstoffe und Alkaloïde.

A. Untersuchung der harzartigen Masse.

Die spirituöse Lösung reagirte etwas sauer, Alkali bewirkte namentlich beim Erhitzen eine starke braune Färbung, Eisenchloridlösung bewirkte noch eine wenn auch schmutzig, grüne Färbung, endlich Gerbsäurelösung brachte noch einen Niederschlag hervor. Um nun etwaige saure Harze von indifferenten Harzen zu trennen, wurde die ganze Masse in einer geringen Menge Spiritus gelöst und nach Mischen mit frisch bereitetem kohlensauren Bleioxyd, wobei eine sehr geringe Kohlensäureentwickelung auftrat, mit diesem zur Trockne verdunstet, die trockne Masse zerrieben und wiederholt bei ganz gelinder Wärme mit Weingeist ausgezogen.

a) Aus dem ungelöst gebliebenen Rückstand wurde das Blei etc. auf oben angegebene Weise entfernt und zeigte sich die weingeistige Lösung etwas bitter, einige Tropfen Natronlauge, ferner Eisenchlorid und Gerbsäurelösung verhielten sich wie oben und nach Kochen mit einigen Tropfen Säure wurde auch eine schwache Reduction von Kupferoxyd aus

Digitized by Google

alkalischer Lösung erhalten. Die Lösung wurde zu weiterer Trennung mit Bleizuckerlösung ausgefällt, und in der Fällung eine schwache Säure gefunden, die auf Gerbsäurelösung keine Reaction mehr gab, sich gegen die übrigen vorher erwähnten Reagentien wie dort verhielt, und daher höchst wahrscheinlich mit der weiter unten zu erwähnenden Säure identisch ist, durch jene Fällung aber noch mit an den harzartigen Massen hängen blieb. In dem Filtrat von dem Bleizuckerniederschlag wurde nur eine geringe Masse fester Substanz gefunden, die zu einer drusigen braunen Masse eintrocknete; diese gab an Wasser einen bitter schmeckenden Stoff ab und wurde dies Wasser durch Gerbsäurelösung getrübt; in weingeistiger Lösung brachte Eisenchlorid keine Färbung mehr hervor, dagegen Natronlauge die braune Färbung, verbunden mit einer flockigen Ausscheidung, die sich in Säure wieder löste; weitere Versuche konnten wegen Mangel an Material nicht mehr angestellt werden.

b) Die oben durch Ausziehen mit kaltem Weingeist erhaltene Flüssigkeit zeigte sich nun zuerst bleifrei; sie wurde sodann eingedampft und als Extract mit Aether versetzt, wobei sich eine geringe Menge einer sehr fest an den Gefässwänden klebenden harzähnlichen Substanz abschied, welche sich hinterher mit Leichtigkeit nur in Kalilauge löste. Um zwischen den übrigen Flüssigkeiten noch eine vollständigere Scheidung zu bewirken, wurden noch ein wenig Wasser und Alkohol zugesetzt, worauf in dem Wasser sich eine geringe Menge von in sechsseitigen Tafeln krystallisirbarem und die Trommer'sche Lösung leicht reducirendem Zucker, verunreinigt jedoch noch durch Extractivstoff, fand. Die weingeistig ätherische Lösung wurde zur Reinigung sodann einige Tage mit Kohle digerirt und eingedampft; Wasser nahm kalt von dieser noch etwas gefärbte Extractsubstanz auf und bei dem Behandeln mit Aether färbte sich dieser grün; dieser kalt bereitete ätherische Auszug hinterliess beim Verdampfen geringe Mengen einer grünen Masse, die sich auch im Schwefelkohlenstoff löslich zeigte. (Man sehe weiter unten). Hierauf wurde jene Kohle noch

Digitized by Google

mit Weingeist behandelt; es löste sich in diesem ein Harz, welches ganz indifferent war, beim Eindampfen als trockne etwas gelbliche spröde Masse zurückblieb, mit russender Flamme, jedoch nicht vollständig verbrannte, und sich mit Kali, jedoch nicht so rein braun färbte, wie das vorher erhaltene.

Zu eben dieser Zeit wurden auch die einige Zeit in Extractconsistenz aufbewahrten weingeistigen Auszüge II. u. III. in Arbeit genommen; es fand sich in diesen am Rande eine etwas bedeutendere Menge jener grünen Substanz abgeschieden. Durch Behandeln mit Schwefelkohlenstoff und dann mit kaltem Aether wurde eine reine Lösung erhalten; wieder verdampft zeigte sich diese Substanz stickstoffhaltig, in conc. Salzsäure löslich, und in conc. Schwefelkohlenstoff bei auffallendem Licht mit schönem Kupferschiller, so dass sie also dem wirklichen Chlorophyll entspricht. Das aus diesen Auszügen II. u. III. erhaltene Harz konnte jedoch wegen Mangel an Zeit nicht mehr untersucht werden. Für die folgende nun hier weiter fortgesetzte Prüfung wurden jene Beimengungen von Bitterstoffen, eisengrünendem Farbstoff und Zucker als Verunreinigungen betrachtet und daher weiter in der Art verfahren, dass das abgeschiedene Harz wieder in wenig Weingeist gelöst, in viel Wasser geschüttet wurde, wobei es sich dann nach und nach abschied und das Wasser mit darin gelöstem eisengrünenden Farbstoff abfiltrirt. Dies Verfahren wurde wiederholt, bis in dem ablaufenden Wasser keine Reaction mehr durch Eisenchlorid und Gerbsäure erhalten wurde. Die nun beim Eintrocknen krümlich bleibende Masse wurde wieder mit wenig Wasser gemengt und wiederholt mit Aether durchgeschüttelt, bis dieser sich kaum noch grün färbte; diese ätherischen Auszüge vereinigt hinterliessen nach Abziehen des Aethers eine ziemliche Menge von Chlorophyll.

Das nun in dem Wasser Zurückbleibende ging nach dem Verdampfen des Wassers zum grössten Theil mit kaltem Weingeist in Lösung, und wurde diese, leicht und klar abfil-

Digitized by Google

trirt, vorläufig bei Seite gestellt. Bereits nach kurzer Zeit trübte sie sich jedoch und nach 8 Tagen bildete sich ein ziemlicher Bodensatz, der abfiltrirt in Wasser unlöslich war, aber an kalten Aether abermals grünen Farbstoff abgab. Die ganze Flüssigkeit wurde nun eingedampft und durch Ausziehen mit Chloroform und Aether versuchsweise abwechselnd noch weiteres Chlorophyll erhalten. Das ungelöst Zurückbleibende wurde wieder in kaltem Weingeist gelöst, dabei wiederholte sich in dieser Lösung die Trübung noch einmal und wurde das gleiche Verfahren wiederholt, mit noch weiterer Gewinnung von Chlorophyll. Die kalte weingeistige Lösung wurde nun filtrirt, eingedampft und hierbei ein bräunliche Harz gefunden, welches sehr wenig stickstoffhaltig, zum grösseren Theil mit stark russender Flamme verbrannte und sich in Lösung mit Alkali etwas schmutzig braun färbte. Um es noch weiter zu reinigen, wurde es mit alkoholischer Lösung von essigsaurem Bleioxyd theilweise ausgefällt; in der Fällung fand sich eine harzähnliche Substanz, die mit Natronlauge in Lösung erwärmt, eine leichte in Säure lösliche Ausscheidung ergab, jedoch nur in sehr geringer Menge. — In dem Filtrate erzeugt Natronlauge die braune Farbe sehr rein.

Die oben erwähnten beim Lösen der chlorophyllhaltigen Masse in kaltem Weingeist bleibenden Rückstände gingen auch erhitzt nicht vollständig in Lösung, lösten sich dagegen leicht nach Verdampfen des Weingeistes in Natronlauge mit schön dunkelbrauner Farbe. Ueberschuss von Salzsäure brachte in der alkalischen Lösung dieses wie des eben vorher erwähnten Harzes Fällung hervor, jedoch blieb die überstehende Flüssigkeit etwas braun gefärbt. Auf dem Platinblech verbrannte dies letzterhaltene Harz noch schwieriger und unvollständiger, als das vorher erwähnte; die letzten Reste erst bei stärkerem Erhitzen durch das Löthrohr.

Ist nun der grüne Farbstoff nach seinem Verhalten gegen Lösungsmittel und nach den dabei auftretenden Farbenerscheinungen jedenfalls als ein Chlorophyll zu betrachten, so unterscheidet er sich von dem gewöhnlichen Chlorophyll doch

Digitized by Google

noch etwas durch sein Verhalten gegen conc. Kalilauge.[1]) Bei dem Versuche nemlich, es analog durch diese zu reinigen, verschwand die Farbe, sobald die Kalilauge in starkem Ueberschuss vorhanden war, vollständig und ging in Gelb über und nur in verdünnter Lösung mit geringerem Zusatz von Alkali, wurde durch Säurezusatz eine zuerst weisslich und nur nach und nach zu grünen Flocken zusammenballende Trübung erhalten, deren Lösung in Aether nun zwar reiner, aber bei weitem matter war, wie die ursprünglichen Auszüge. — Ueberhaupt blieb das ganze Auftreten von Chlorophyll und in so bedeutender Masse auffällig. Bei den ersten Versuchen in Jena wurde nur sehr wenig erhalten, mehr bereits aus den mindestens 4 Wochen aufbewahrten Extracten; hier schien dessen Bildung kein Ende nehmen zu wollen, und nur um die anderen Theile untersuchen zu können, wurden die Versuche mit jener spirituosen Lösung unterbrochen. In frischer Rinde kommt dieses Chlorophyll in ziemlicher Menge vor, (ramuli epidermide grisea fusca, in novellis virescenti obducti: Martius a. a. O.). Die trockne Rinde ist jedoch nur zum Theil grünlich, wenn man es sehen will; ob hier eine Umbildung stattfindet, und diese hier unter dem Einfluss des intensiveren Lichtes vielleicht stärker wieder zurücktritt, ist eine Frage, die wohl aufzuwerfen wäre, deren weitere Untersuchung mir jedoch zu meinem grössten Bedauern in meiner bisherigen Stellung noch nicht möglich war. — Es wurde zu der Untersuchung:

B. der durch essigsaures Bleioxyd ausgefällten Substanzen übergegangen.

Der Niederschlag wurde zuerst von dem Blei durch Schwefelwasserstoff u. s. w. gereinigt und zeigte sich die eingedampfte Masse leicht und klar im Wasser mit je nach Concentration heller und dunkler brauner Farbe löslich, schmeckte

*) Vergl. Marquart, Pharmacie. II. Aufl. bearbeitet von Dr. Ludwig und Hallier. III. Band. S. 683 u. f.

sehr wenig bitter, röthete blaues Lackmuspapier, fällte nicht Leim, und färbte sich mit Eisenchlorid leicht und sehr intensiv grün, Krystalle schied das Extract auch bei längerem Stehen nicht ab.

Die conc. Lösung des Extractes wurde nun zuerst in der Art behandelt, dass versucht wurde durch Aether besondere Substanzen auszuziehen, und nahm derselbe auch etwas bitteren Geschmack an, ohne dass aber beim endlichen Eindampfen etwas Besonderes erhalten wurde. Indem Gerbsäure in dem conc. Aetherauszug einen deutlicheren Niederschlag brachte, waren dies höchstwahrscheinlich noch aus der später folgenden Gruppe zurückgehaltene Stoffe. Eine weitere Trennung wurde ferner in der Art versucht, dass ein Theil der Lösung wieder eingedampft, sodann mit Weingeist und Aether versetzt war, doch zeigten auch die beiden so erhaltenen Flüssigkeitsschichten gleiche Eigenschaften.

Eine andere Trennung wurde sodann in der Weise angestellt, dass ein grösserer Theil der Lösung fractionirt, auf zweimal mit Bleizucker ausgefällt wurde, und zuerst dann versucht, aus den gesammelten Niederschlägen durch Aether und dann durch Weingeist besondere Auszüge zu erhalten; beide hinterlassen nach dem Eintrockenen jedoch nur ganz unbedeutende Menge gefärbter und ganz indifferenter Extracte. Diese Bleiniederschläge sodann wieder gehörig vom Blei etc. befreit, zeigten nun die aus der ersten Fällung erhaltene Flüssigkeit die Eisenreaction bedeutend unreiner und weniger intensiv, und schied sich aus dieser, wie auch die beiden anderen eingedampft, bei dem Wiederlösen eine schwarze, zuerst etwas flockige, dann zusammenfliessende Masse ab; ebendieselbe wurde nachher auch noch aus der oben erwähnten spirituös-ätherischen Flüssigkeit beim Eindampfen und Wiederlösen erhalten; in Wasser unlöslich, geht dieser Körper leicht mit Weingeist in Auflösung, färbt sich mit Eisenchlorid noch, wenn auch bedeutend weniger und unrein grün, und wird durch Natronlauge braun gefärbt; Gerbsäure und Leimlösung bewirken keine Reaction. Es entspricht dieser Körper wohl der durch wiederholtes Eindampfen und Lösen

der gewöhnlichen Gerbsäure zu erhaltenden,*) höher oxydirten Gerbsäure. Sodann wurden einige der Lösungen eingedampft und nun in einer Retorte der trocknen Destillation unterworfen, ohne dass jedoch Krystalle erhalten wurden, sondern nur zuerst oben einige brauen Tropfen und bei weiterem Erhitzen brenzlich riechende Producte, während eine sehr poröse Kohle zurückblieb. Der grösste Theil der noch übrigen Flüssigkeiten wurde nun zu einem Spaltungsversuch mit verdünnter Salzsäure in einer Kohlensäureatmosphäre benutzt; natürlich waren die Spiritus haltigen Lösungen zuerst zur Vertreibung des Weingeistes eingedampft und dann in Wasser gelöst, wie auch die nöthigen Vorkehrungen zur gänzlichen Entfernung und Abschluss der atmosphärischen Luft aus dem Apparat getroffen worden. Es wurde hierbei eine braungelbe Substanz abgeschieden, und die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit gab bei der Trommer'schen Probe die Zuckerreaction sehr schön; zur Entfernung von etwas noch vorhandener Salzsäure darauf dieselbe mit frisch bereitetem kohlensauren Bleioxyd behandelt und hiermit eingedampft, dann mit Spiritus ausgezogen und wieder eingedampft, krystallisiren nach geringem Wasserzusatz und langsamem Verdunsten warziggruppirte feine Täfelchen, deren Lösung die Trommer'sche Lösung bereits vor Erhitzen bis zum Kochen reducirt, und mit Bierhefe Kohlensäure giebt. Die auch etwas süss schmeckende Lösung enthält also Traubenzucker.

Die abgeschiedene, nicht in Wasser, leicht in Weingeist lösliche Masse, und die trotz guten Auswaschens noch etwas sauer reagirte, färbte sich in Lösung durch Eisenchlorid noch grün, durch etwas Natronlauge, und namentlich nach Kochen sehr schön intensiv blutroth.

Es besteht also diese Fällung, deren Substanz den bei weitem grösseren Theil des ursprünglich erhaltenen Extractes

*) Vergl. Marq. Ph. B. II. Aufl. Bd. III. S. 636.

Digitized by Google

ausmacht, aus einem Körper, der durch seinen Geschmack und die erwähnten Reactionen sich an die Ludwig'schen Adstringentien,*) oder an die Glykoside von Strecker**) schliesst, sich aber durch die Spaltbarkeit in reducirenden Zucker und eine zweite Säure von dem Chinovin und der Chinovasäure unterscheidet. Bei den weiter hier fortgesetzten Untersuchungen wurde an den erhaltenen Resultaten nur in einer Beziehung geändert und nur noch das folgende Verhalten gegen Reagentien festgestellt:

Trotz guten Auswaschens ist die Flüssigkeit noch schwach bitter und schmeckt zusammenziehend, fällt nicht Thierleim, auch nicht auf Zusatz von Gummi und Alaun; fällt nicht Brechweinsteinlösung, auch nicht auf Zusatz von kohlensaurem Ammoniak; eine durch Eisenchlorid gefärbte Probe, mit Essigsäure versetzt, nimmt die ursprüngliche Farbe der Lösung wieder an, mit Natronlauge versetzt, nimmt die Flüssigkeit bald eine braune Farbe an, und geht diese unter fortschreitendem Absetzen eines schwarzen Niederschlages in tief blutroth über; übersäuert verschwinden diese Farben wieder; nach vollständigem Lösen des gebildeten Niederschlages mit essigsaurem Kali versetzt, bleibt die Flüssigkeit nur schwachgrün und bildet sich ein schwarzer Niederschlag; schwefelsaures Eisenoxydul bewirkt erst nach einiger Zeit hervortretende grüne Färbung unter Entstehen eines schwarzen Niederschlages, in welchem Eisenoxydul enthalten ist; mit Ammoniakflüssigkeit versetzt, wird die Flüssigkeit an der Luft schwarz; schwefelsaures Kupferoxyd wird aus alkalischer Lösung beim Kochen zu rothem Oxydul reducirt, mit intensiv blutrother Färbung der überstehenden Flüssigkeit; salpetersaures Silberoxyd wird kalt langsam, schnell beim Kochen, jedoch nicht metallisch reducirt; Kalkwasser bildet kalt langsam, schneller beim Kochen eine aus zuerst hellgelb in ein intensives Braun übergehende Färbung unter Bildung einer braunroth schillernden Haut und einer flockigen Abscheidung,

*) Vergl. H. Ludwig, Marq. Ph. II. Aufl. III. B. S. 629. u. f.

**) Vergl. A. Strecker, Organ. Chem. S. 500. u. f.

die in Säureüberschuss sich leicht löst; Natronlauge bildet ebenfalls kalt langsam, fast sofort beim Kochen eine intensiv braun- bis blutrothe Färbung unter Ausscheidung schwarzer Flocken, die gesammelt in Weingeist löslich sind, dann die Eisenreaction nicht mehr geben; die weingeistige Lösung langsam verdunstet hinterlässt eine amorphe braungelbe Masse; mit Ammoniakflüssigkeit der Einwirkung der Luft ausgesetzt, färbt sich die Flüssigkeit schwarz, — diese Flüssigkeit nach 24 Stunden mit Essigsäure sauer gemacht, giebt die Eisenreaction nicht mehr; mit etwas verdünnter Schwefelsäure gekocht scheidet sich in dicken und anhaftenden Flocken ein fast braun schwarzer Niederschlag, welcher in reinem Wasser gar nicht löslich ist, etwas in Kalkwasser, leicht in conc. Natronlauge, Ammoniakflüssigkeit und Weingeist, die überstehende Flüssigkeit reducirt leicht die Trommer'sche Lösung; mit verdünnter Schwefelsäure und Zucker eingedampft wird keine besondere Farbenreaction erhalten; mit verdünnter Salpetersäure gekocht, bleibt der Niederschlag etwas heller wie der durch verd. Schwefelsäure erhaltene; gegen Lösungsmittel verhält er sich ebenso; die überstehende Flüssigkeit mit röthlicher Farbe, reducirt ebenfalls die Trommer'sche Lösung, und enthält keine Oxalsäure; mit verdünnter Salzsäure die Spaltung in grösserer Quantität wiederholt, (siehe oben), bildet sich ein zum Theil in grössere Massen zusammen ballender Niederschlag; diese Massen abgewaschen und getrocknet sind ausserhalb glänzend schwarz, ebenso auf dem Bruche, leicht in Weingeist löslich mit noch adstringirendem Geschmack, röthen Lackmus; in Lösung giebt Zusatz von Eisenchlorid die bereits erwähnte grüne Färbung, Kalkwasser eine sich nach und nach zu braunen Flocken zusammenziehende Trübung, unlöslich in Weingeist, löslich in geringem Ueberschuss von Essigsäure; Natronlauge färbt schon in der Kälte unter geringer Trübung, gekocht dann tief blutroth unter Bildung eines Niederschlages in grösseren Massen, die in Weingeist löslich sind; Ammoniakwasser giebt nur Färbung ohne Fällung; die Zuckerlösung reducirt Silberlösung metallisch.

Digitized by Google

Schliesslich wurde noch der Versuch der trocknen Destillation in grösserem Maassstabe wiederholt, jedoch statt der Retorte ein offenes Gefäss angewandt und die Destillationsproducte hieraus geeignet getrennt aufgefangen. Nachdem die noch anhängenden Wassertheilchen vertrieben, werden die aufgefangenen klaren Tropfen zuerst sauer, sodann färben sie sich nach und nach brauner, bis endlich wegen vorgeschrittener Zersetzung die Destillation unter Zurückbleiben einer sehr porösen Kohle unterbrochen wird; aus keinem der aufgefangenen Tropfen bildeten sich jedoch beim Eintrocknen direct, noch nach dem Wiederlösen Krystalle, dagegen reagiren diese Lösungen sauer, und werden durch Eisenchloridlösung schön grün gefärbt, die Farbe jedoch etwas heller wie die der ursprünglichen Säure; so dass sich also auch in dieser Beziehung die Esenbecksäure, wie wir dieselbe nennen wollen, den verwandten Säuren anschliesst. Es bleibt nun noch der Inhalt von

C. dem Filtrat von den durch Bleisalz ausgefällten Säuren, nach Buchner's Angaben die eigentlich wirksamen basischen Bestandtheile enthaltend, zu untersuchen übrig.

Nachdem das Blei etc. entfernt (NB. siehe unten das hiervon erhaltene Schwefelblei) zeigte sich, dass durch Eisensalz keine Färbung mehr in der Flüssigkeit erhalten wurde, dagegen brachte Gerbsäurelösung eine starke Fällung hervor und wurde die Trommer'sche Lösung stark reducirt, trotzdem schmeckte die Flüssigkeit scharf und nachhaltig bitter. Um nun die für den Geschmack zwar verdeckten, doch aber durch jene Reaction angedeuteten Süssstoffe zu entfernen, wurde die zum Syrup eingedickte Flüssigkeit in Weingeist aufgenommen und mit Wasser und Aether versetzt bis zur vollständigen Scheidung der Flüssigkeitschichten, und waren dann in der unteren wässrigen die Hauptmasse der Zucker- und Extractivstoffe, in der überstehenden die Bitterstoffe und Alkaloïde zu suchen.

Digitized by Google

a) Die untere wässrige Flüssigkeit zeigte sich noch etwas bitter, und da Gerbsäure, neben der starken Reduction von Kupferoxydul aus der kalischen Lösung, auch noch eine Reaction gab, so wurde dieses Mal die ganze Flüssigkeit über Thierkohle eingedampft, unter wiederholtem Zusatz von Wasser, und endlich die auf und neben der Kohle bleibenden Extractmassen von dieser durch laues Wasser wiederholt heruntergewaschen, die Thierkohle aber dann gleichfalls wiederholt durch Digestion mit Alkohol ausgezogen.

Die wässrigen Auszüge schmeckten nicht mehr bitter, waren aber stark gefärbt; sie wurden vereinigt, eingedampft und zur Krystallisation gestellt; es hinterblieben eine Menge aus kleinen mikroskopischen Täfelchen gebildeter Krystalle; um diese von der Masse anhängenden Extractivstoffes zu befreien, wurde die Masse mit absolutem Alkohol ausgezogen; trotzdem ging auch die grösste Menge des Extractivstoffes mit in Lösung, und konnten die Krystalle nur unter grossem Verlust durch Auspressen zwischen Fliesspapier als sternförmig gruppirte Prismen erhalten werden; die Lösung dieser reducirte die Trommer'sche Lösung bereits vor dem Kochen und gab mit Bierhefe vermischt die Kohlensäuregährung. (Also Traubenzucker). Die weingeistigen Auszüge, nur noch gering gefärbt, wurden durch Gerbsäure getrübt, reducirten aber auch noch etwas die Trommer'sche Probe und da sie nur geringe Menge Extract bei dem Eindampfen hinterliessen, wurden sie als fast sichere Gemische der verschiedenen in der Hauptflüssigkeit vorkommenden Körper enthaltend, vorläufig bei Seite gestellt.

Während dessen war auch das eben bemerkte Schwefelblei durch wässrigen Weingeist, — dem Spiritus rectificatus gemäss gemischt —, ausgezogen, und hinterliessen diese Auszüge neben geringem Gehalt von Bitterstoff ebenfalls eine ziemliche Menge Zucker noch neben dem begleitenden, nicht krystallisirbaren gefärbten Extractivstoffen, ausserdem schien nach einigen am Rande auftretenden schwachen grünen Streifen Chlorophyll hier noch anzuhaften.

9*

Digitized by Google

b) Die weingeist-ätherische Flüssigkeit wurde, da sie noch stark dunkel gefärbt war, zur Entfernung dieser gefärbten Stoffe zuerst einige Zeit mit Kohle digerirt, ohne dass jedoch schon vollständige Entfärbung erreicht wurde. Abfiltrirt und nach Abziehen der Flüssigkeit der Verdunstung überlassen hinterblieb eine gelbe, durchscheinende, etwas zähe Masse; ein Versuch, diese in Wasser zu lösen, gelang nur theilweise, unter Zurückbleiben einer harzigen, klebrigen Substanz; etwas Aether zugesetzt, wurde jedoch bei Umrühren leicht unter Bildung zweier Flüssigkeitsschichten fast vollständige Lösung erhalten, und blieben nur einzelne gefärbte Flocken zwischen beiden hängen.

Diese ätherische Lösung verdunstet, hinterliess eine trockne spröde Masse, löslich in Weingeist und Aether, unangenehm bitter, Lackmuspapier röthend; sie wurde durch Chlor gelb und dann nach Ammoniakzusatz braun gefärbt, durch Natronlauge nur schwachgelb, conc. Schwefelsäure brachte eine schön braune*) Färbung hervor, conc. Salpetersäure eine gelbe Färbung, beide vereint angewandt, blieben beide Farben nebeneinander bestehen, — ballte sich beim Erwärmen unter Wasser zu ölartigen Tropfen zusammen, entwickelte auf Platinblech erhitzt zuerst einen angenehm weihrauchartigen Geruch, und verbrannte dann plötzlich schnell mit stark russender Flamme, mit nur sehr geringem Rückstand.

Die wässrige Lösung schied beim Eindampfen zur Concentration wieder einen fest anhaftenden, braunen und klebrig sich anfühlenden Stoff ab, welcher sehr scharf bitter schmeckte, sich schwer in Weingeist löst, aus dieser Lösung durch Gerbsäure fällbar; Alkalien brachten nur eine geringe Färbung hervor.

Schwefelsäure und rothes chromsaures Kali erzeugten eine jedoch bald vorübergehend violette, und reine Schwefelsäure eine unreine braune Färbung.

---

*) Braun beim Erhitzen, in der Kälte zuerst schön roth.

Digitized by Google

Von der überstehenden Flüssigkeit trocknete ein Theil zu einer drusigen Masse ein; sie schmeckte intensiv chinaartig bitter, reagirte schwach sauer, wurde durch Gerbsäurelösung stark gefällt und färbte sich mit Natronlauge schwach braun. Auch bei Krystallisationsversuchen mit Chloroform, Benzin, Schwefelkohlenstoff konnten keine Krystalle erhalten werden. Es wurde daher eine Probe mit Gerbsäure gefällt, dann der Niederschlag mit frisch bereitetem kohlensauren Bleioxyd gemischt und eingedampft, dann mit Weingeist ausgezogen, wobei dieser jedoch nur wenig bitteren Geschmack annahm und ebenfalls keine Krystalle hinterliess; eine andere Probe, mit Kohle behandelt, verlor an diese bald ihre saure Reaction; die überstehende wässrige Flüssigkeit, die noch etwas bitter schmeckte und in der Gerbsäure noch eine Fällung hervorbrachte, hinterliess feine Krystalle in gehäuften Gruppen, doch konnte unter der Lupe ihre Form nicht bestimmt werden; — die Kohle sodann mit Weingeist ausgezogen, gab an diesen die Hauptmasse des Bitterstoffes ab, der sich wieder in traubigen Massen darstellte. Nachdem die Arbeiten in Jena unterbrochen werden mussten, wurde hier (in Rio de Janeiro) weiter, nach der Scheidung in Zucker und den Bitterstofftheil dieselbe Scheidungsmethode noch für beide Theile mehrmals wiederholt.

Der Zuckertheil, in welchem Gerbsäure dann keine Fällung mehr hervorbrachte, wurde sodann zuerst durch Aufkochen mit Eiweiss und sodann durch Behandlung mit Kohle gereinigt, und konnte eine grössere Menge desselben rein erhalten werden.

Für die Bitterstoff-haltige Flüssigkeit wurde, obgleich der ganze Rückstand in Weingeist löslich, die zuerst angewandte Trennungsmethode durch Wasser und Aether wiederum befolgt.

Das in dem Aether gelöste zuerst gelbliche Harz wurde sodann ebenfalls durch Thierkohle entfärbt, doch hinterblieb trotz der klaren Lösung das Harz etwas gefärbt; aus der weingeistigen Lösung hinterblieb es an der Luft etwas

klebrig, durch Wärme wurde es jedoch leicht vollständig ausgetrocknet, seine Lösung röthete das Lackmuspapier jetzt nur noch äusserst wenig; im Uebrigen blieb sein Verhalten wie oben. Der wässrige Theil von dem sich in geringer Menge wieder ausscheidenden Harze durch Austrocknen und wieder Lösen in Wasser befreit, reducirte, wie auch das erste Mal die Trommer'sche Lösung; sodann wurde er über Thierkohle eingedampft unter wiederholtem Wasserzusatz, und dann gelinde mit lauem Wasser abgewaschen, es ging in dieses der Zucker auch schwach süsslich schmeckend über. Die Kohle sodann mit Weingeist ausgezogen, wurde dieser sehr intensiv bitter; die Trommer'sche Lösung wurde aber jetzt nicht mehr reducirt; beim Verdunsten an der Luft bildete sich wiederum eine weissliche Trübung, es wurde desshalb etwas Wärme mit angewandt; es hinterblieben nun neben etwas gelblich gefärbten Massen eine Menge schöner Krystalle, theils gitterförmig in einander verwachsen, theils nur und dann fast durchgehend dreistrahlig gruppirt, dieselben jedoch so klein, dass dies nur mikroskopisch erkennbar war; es liess sich dadurch auch ihre Form nicht genau bestimmen; sie sind jedoch zwei- und einaxig und gehören höchst wahrscheinlich dem rhombischen System zu; die grössere Mehrzahl ist sphenoïdisch ausgebildet, hin und wieder sind auch Zwillingsformen erkennbar. Da sie nun im höchsten Grade hygroskopisch und schon während der Betrachtung unter dem Mikroskop zerfliessen, wurde diese leichte Löslichkeit in Wasser benutzt, um nach Zufügung noch einiger Tropfen desselben sie schnell von der mitgebildeten gelben structurlosen Ausscheidung zu befreien, die mit mehr Wasser ebenfalls in Lösung geht.

Die concentrirten Lösungen dieser beiden Stoffe, namentlich jedoch die der nicht krystallisirbaren Masse, färben das Curcumapapier braun, und in Folge dessen etwas der Lösungen beider mit Kalilauge gekocht, wird befeuchtetes Curcumapapier durch die auftretenden Dämpfe — und stärker wieder aus der Lösung der structurlosen Masse — braun gefärbt, neben auftretendem schwachem Ammoniakge-

Digitized by Google

ruch, so dass das Esenbeckin, wie bereits Buchner angiebt,*) Stickstoff enthält und zu den Alkaloïden zu stellen ist.

Leider und zu meinem grossen Bedauern musste ich nun von den Elementaranalysen abstehen, indem trotz sorgfältiger Nachfrage weder Natronkalk, noch Kupferoxyd und sicher auch keine brauchbaren Glasröhren hier in Rio Janeiro erhalten werden konnten!

Die Lösung des Esenbeckin's mit wenig Salzsäure vermischt und eingedampft hinterliess schöne octaëdrische Krystalle; durch Kochen mit etwas mehr Säure wird keine Spaltung in Zucker und einen anderen Körper herbeigeführt, dagegen krystallisiren aus dieser Lösung feine mikroskopische vierseitige Prismen mit schiefer Endfläche vielleicht das saure Salz; — mit conc. Schwefelsäure färbt sich das Esenbeckin schön dunkelbraun, durch conc. Schwefel- und Salpetersäure wird eine Farbe erhalten, ähnlich der des eingetrockneten Blutes und bei der Behandlung mit conc. Schwefelsäure und rothem chromsauren Kali tritt eine jedoch bald verschwindende violette Färbung auf. Gerbsäure fällt seine Lösungen leicht; der Luft ausgesetzt sind die Krystalle, des reinen Alkaloïdes, wie auch der octaëdrisch krystallisirten salzsauren Verbindung im höchsten Grade zerfliesslich. —

Es bleiben nun noch die durch Kalkwasser aus der bereits durch Alkohol erschöpften Rinde erhaltenen Auszüge zu besprechen übrig. Durch Essigsäure wurde in der klar filtrirten Flüssigkeit allerdings ein geringer Niederschlag erzeugt, jedoch war derselbe so unbedeutend und so wenig bitter, wie auch der ganze Auszug, dass er kaum zu beachten war, ebenso wurden auch nach geeigneter Entfernung des Kalkes durch Schwefelsäure etc. ausser einer etwas grösseren Menge eines etwas gelblich

*) vide Buchner, Rep. d. Ph. B. 31. S. 383 u. f.

Digitized by Google

gefärbten Gummi's nur noch indifferente Extractivstoffe erhalten.*)

Um die erhaltenen Resultaten ochmals mit kurzen Worten zusammen zu fassen, so sind in der ersten Ausscheidung (bewirkt durch Wasser im Weingeistextracte der Rinde) neben Chlorophyll zwei sich sehr nahe stehende harzartige Substanzen enthalten; sodann findet sich eine Säure in Lösung, die allerdings derselben Gruppe, wie die Chinovasäure in der Hauptsache sich anschliesst, von dieser sich jedoch durch ihre Löslichkeitsverhältnisse und von dem Chinovin durch Spaltbarkeit in einen reducirenden Zucker und einen zweiten Körper unterscheidet; letzterer ist wohl eher zu den Farbstoff; liefernden Substanzen zu rechnen als weiter zu den Säuren; überhaupt ist auf das mehr oder weniger auftretende Färbungsvermögen fast sämmtlicher dieser erwähnten Körper durch Alkalien aufmerksam zu machen; endlich findet sich neben einer grösseren Menge von Zucker und Extractivstoffen das basische stickstoffhaltige Esenbeckin, als eigenthümlich charakterisirt durch seine leichte Zersetzbarkeit, wenn es in Lösung der Einwirkung der atmosphärischen Luft ausgesetzt wird; Natron- und Kalilauge bringen bei den Körpern der letzten Gruppe keine intensiven Färbungen mehr hervor; endlich treten noch Gummi und durch Alkohol fällbare Pectinkörper auf; eigenthümlich ist das Fehlen von Amylum. Die weitere Untersuchung dieser Stoffe bleibt vorbehalten.

Untersuchung eines Pferdedarmsteins.

Mitgetheilt von Dr. H. Ludwig.

Die folgende Analyse wurde von meinem früheren Assistenten Herrn Dr. C. Weinhold ausgeführt. Wegen der sorgfältigen quantitativen Ermittelung der Bestand-

*) Hierin durch Alkohol fällbare Pectinstoffe mit eingeschlossen.

Digitized by Google

theile hat sie Anspruch auf Mittheilung, obgleich die Literatur in diesem Gebiete nicht eben arm an qualitativ ausgeführten Analysen ist. Der Darmstein war von kugeliger Gestalt und hatte ohngefähr 2½ Zoll im Durchmesser. Die Oberfläche desselben hatte durch Krystallbildung ein ciselirtes Ansehn; im Innern zeigte sich das krystallinische Gefüge strahlig von einem, im Centrum befindlichen Steinchen ausgehend. Die Farbe war bräunlichgrau, die Härte etwas geringer, als die des Kalkspaths, dabei war er aber sehr zähe und schwer zu zerkleinern. Beim Reiben entwickelte er einen Geruch nach Ambra und Galle. Die qualitative Untersuchung hatte ergeben, dass er wesentlich aus H^4NO, MgO und PO^5, vermengt mit viel organischer Substanz, bestehe. CaO,SO^3 etc. waren nicht vorhanden und Fe nur in Spuren.

Zur quantitativen Ausmittelung der Bestandtheile wurde zuerst in einer starken Glasröhre, welche an dem einen Ende zugeschmolzen war und in diesem hinteren Theile einige Stückchen Magnesit enthielt, eine Glühung einer Portion feinzerriebenen Darmsteins, welcher sich in einem Platinschiffchen befand, vorgenommen, um die Menge der flüchtigen und nicht flüchtigen Bestandtheile zu bestimmen. Das vordere offene Ende war mit einem, mit verdünnter Salzsäure gefüllten Kugelapparat in Verbindung gesetzt, um zugleich das H^3N quantitativ bestimmen zu können.

Auf diese Weise waren in Arbeit genommen worden:

0,942 Grm. Darmstein. Dieser gab nach 1½ stündigem Glühen 0,437 Grm. Rückstand; der Verlust betrug somit 0,505 Grm. oder 53,609% (Wasser, organ. Substanzen und Ammoniak). Die im Kugelapparat befindliche, bräunlich-violett gewordene Flüssigkeit enthielt einige schwarze Flöckchen und besass einen stark empyreumatischen Geruch. Nach dem Filtriren wurde zu derselben $PtCl^2$ zugefügt und im Wasserbade eingedampft. Hierbei trat zuerst eine Ausscheidung von orangerothen Kryställchen ein, später bildete sich aber auch ein dunkelbraunes Pulver (wahrscheinlich durch die reducirende Wirkung der empyreumatischen Substanzen erzeugtes $PtCl$); dieses letztere wurde beim Behandeln des

Digitized by Google

Abdampfrückstandes mit Alkohol (behufs der Entfernung des überschüssig zugesetzten $PtCl^2$) als leicht suspendirbar mit beseitigt und die reinen Krystalle dann gewogen. Sie betrugen 0,320 Grm.

Dies entspricht 0,024 Grm. H^3N oder 2,537 % H^3N im Darmsteine. Der obige Glührückstand (0,437 Grm. betragend) war zusammengebacken und von schwarzer Farbe. Er wurde zerrieben und mit HCl behandelt, wobei eine geringe Entwicklung von CO^2 eintrat. Nach dem Kochen hatte sich Alles, bis auf ein wenig schwärzlichen Rückstand, gelöst. Die filtrirte Lösung mit H^3N und $2NaO, HO, PO^5$ versetzt, gab einen reichlichen Niederschlag, welcher nach dem Glühen als $2MgO, PO^5$ gewogen 0,408 Grm. betrug. Dies entspricht 0,147 MgO oder 15,743 % MgO im Darmsteine. Das bei der Ammoniakbestimmung erhaltene Resultat war offenbar ein sehr ungenügendes, denn wenn auch, wie die Kohlensäure-Entwicklung andeutete, ein kleiner Theil der MgO wahrscheinlich nicht als $H^4NO, 2MgO, PO^5$ vorhanden sein mochte, so müssten doch immerhin mindestens 6 % H^3N (der MgO entsprechend) vorhanden sein. Die Schuld an der grossen Differenz mag wohl hauptsächlich die in der Flüssigkeit enthaltene empyreumatische Substanz getragen haben, überdies ist es auch nicht unwahrscheinlich, dass das H^3N durch Amidverb. etc. theilweise substituirt sein könne.

In der Hoffnung auf günstigeren Erfolg wurde dann eine Wiederholung jener Operation, mit der Abänderung vorgenommen, dass vor und hinter dem feinzerriebenen Darmsteine eine Portion Natronkalk angebracht wurde, damit das H^3N möglichst als solches in den Kugelapparat übergehen könne. Gegen Ende des Glühens bekam leider die Glasröhre im hinteren Theile ein Loch, woran zwar offenbar die CO^2 des Magnesit's schuld war; es ist dadurch dem Resultate der Werth genommen.

Es waren diesmal 3,246 Grm. Darmstein geglüht worden und die im Kugelapparate befindliche violette Flüssigkeit ergab 1,810 Grm. $H^4NCl, PtCl^2$-Niederschlag, der nach dem Glühen 0,804 Grm. Pt zurückliess.

Digitized by Google

Dies entspricht 0,138 Grm. H^3N im Niederschlage oder 4,251 °/² H^3N im Darmsteine.

Um das HO im Darmsteine quantitativ bestimmen zu können, wurde eine andere Methode der Erhitzung vorgenommen: der Darmstein wurde grob gepulvert in eine gebogene Glasröhre gebracht, die mit dem einen Ende mit einem Chlorcalciumrohre, mit dem anderen aber mit einem HCl enthaltenden Kugelapparate in Verbindung gebracht war. Ein an den Kugelapparat angefügter Saugapparat erzeugte durch sämmtliche Röhren einen beständigen Luftstrom, während die gebogene, den Darmstein enthaltende Röhre im Wasserbade erhitzt wurde und so musste sämmtliches aus dem Darmsteine frei werdende Wasser seinen Weg nach dem Kugelapparate nehmen und dort das mitgenommene H^3N an die HCl abgeben. Auf diese Weise wurden nach einander 3 Bestimmungen vorgenommen, von denen die erste, mit 2,48 Grm. ausgeführt, 0,48 Grm. oder 19,39 % Verlust, die zweite, mit 1,83 Grm. ausgeführt, 0,26 Grm. oder 16,20 % Verlust ergab. Da sonach die Hitze des Wasserbades eine unzureichende schien, so wurde beim 3. Versuch durch CaCl die Hitze des Bades auf 105° C. erhöht und diese Erhitzung 2 Stunden lang fortgesetzt. Es zeigten hierbei 2,035 Grm. einen Verlust von 0,760 Grm., also 37,34 % Verlust. Um hiervon das H^3N subtrahiren zu können, wurde der diesmal farblose Inhalt des Kugelapparats mit $PtCl^2$ versetzt. Es ergaben sich hierdurch 0,840 Grm. $H^4NCl, PtCl^2$, entsprechend 0,063 Grm. H^3N oder in Procenten: 3,095 % H^3N. Dies von den 37,34 % Verlust abgezogen, ergab einen Wassergehalt von 34,251 %.

Zur Bestimmung der PO^5 wurde eine neue Quantität Darmstein zerrieben im Platintiegel geglüht, um die organischen Substanzen zu beseitigen.

Es wurden in Arbeit genommen: 2,77 Grm. Darmstein.
Dieser wog nach dem Glühen: 1,48 „ „ .
Der Glühverlust betrug somit 53,611 %.

Der Glührückstand war schwärzlich grau und gab mit verdünnter HCl gekocht eine blass gelbliche Lösung, unter

Hinterlassung eines schwarzen 0,030 Grm. betragenden Rückstandes.

Nach dem Glühen verlor dieser Rückstand nur 0,002 Grm. und hatte nun ein hellgraues Ansehen, war auch in concentrirten Säuren unlöslich, ritzte Glas und liess sich mit der Loupe leicht als Quarzsand erkennen. Es waren somit im Darmsteine 1,019 % Quarzsand anzunehmen.

Obige Auflösung wurde nun mit H^3N versetzt und der entstandene Niederschlag von phosphorsaurer Ammoniak-Talkerde etc. nach dem Glühen gewogen. Er betrug 1,189 Grm.

Diese in HCl wieder gelöst und mit frisch gelöstem 2KCy, FeCy vermischt, gab nur eine blaue Färbung der Flüssigkeit, sodass der Eisengehalt des Niederschlags nicht in Betracht zu ziehen war und man obige 1,189 Grm. als $2MgO, PO^5$ in Rechnung ziehen konnte.

Es waren somit im Darmsteine 42,924 % $2MgO, PO^5$ anzunehmen oder 27,457 % PO^5, verbunden mit 15,467 % MgO. Wäre nun diese phosphorsaure Magnesia als $H^4NO, 2MgO, PO^5$ vorhanden, so müsste sie mit 6,573 % H^3N verbunden sein. (Die Analyse ergab bis jetzt jedoch nur 4,251 % H^3N).

Da der Glührückstand beim Behandeln mit Säuren eine Entwickelung von CO^2 zeigte, so lag die Vermuthung nahe, dass in der Flüssigkeit noch MgO sein müsse, welche im Darmsteine an irgend eine organische Säure gebunden sein konnte. Es wurde zu dem Filtrate daher noch eine Lösung von $2NaO, HO, PO^5$ und etwas H^3N gefügt, worauf sich nach längerem Stehen ein krystallinischer Absatz v. $2MgO, H^4NO, PO^5$ gebildet hatte, der nach dem Glühen als $2MgO, PO^5$ gewogen 0,072 Grm. betrug.

Diesem entsprechen 0,013 Grm. MgO oder 0,469 % MgO im Darmstein. Der Gehalt des Darmsteins an MgO betrug somit 15,936 %. Der ungeglühte Darmstein zeigte mit Säuren keine Kohlensäure-Entwicklung. Die organische Säure auszukundschaften, an welche die 0,469 % MgO gebunden sein könnte, war nicht gelungen. (Oxalsäure, an die zunächst zu denken war, war nicht vorhanden, wie ein essigsaurer Auszug des Darmsteins mit CaCl vermischt, bewies).

Digitized by Google

Die Menge der organischen Substanz im Darmsteine lässt sich aus den erhaltenen Resultaten, wie folgt, herausrechnen:

Der Glühverlust betrug ins Gesammt	53,611 %	
hiervon ist als HO abzuziehen	34,251 „	
und als berechnetes H^3N	6,573 „	
Durch den Glühverlust sind somit bestimmt	12,787 „	org.Subst.
hierzu ist noch die kohlige Substanz zu rechnen, welche im Glührückstand geblieben	0,007 „	betrug
Es macht die org. Subst. also	12,794 „	aus.

Nach den angeführten Analysen und Berechnungen ergiebt sich die Zusammensetzung dieses Darmsteines wie folgt:

Zusammenstellung:

Organische Substanz	12,794 %.
Wasser	34,251 „
Magnesia	15,936 „
Phosphorsäure	27,457 „
(berechnetes) Ammoniak	6,573 „
Quarzsand	1,019 „
Summa	98,130 „

Oder:

Organische Substanz	12,794 %.
Wasser	30,823 „
Phosphors. Ammon-Magnesia	52,925 „ ($H^4NO,2MgO,PO^5$)
An org. Säure gebunden MgO	0,469 „
Quarzsand	1,019 „
Summa	98,130 „

Das Verhältniss der gefundenen Phosphorsäure zum gefundenen Wasser ist wie $\frac{27,457}{71} : \frac{34,251}{9} = 0,38\ PO^5$: 3,8 HO oder wie $PO^5 : 10\,HO$; es entspricht sonach die in diesem Darmsteine enthaltene phosphorsaure Ammoniak-Magnesia der Formel $H^4NO, 2MgO, PO^5 + 9HO$.

Digitized by Google

Taylor theilt die Darmconcretionen in neun verschiedene Arten ein:

Concretionen:

1) aus thierischen Haaren,
2) „ vegetabilischen Fasern,
3) „ Ellagsäure,
4) „ Lithofellinsäure,
5) „ phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia,
6) „ phosphorsaurer Magnesia,
7) „ phosphors. Kalk,
8) „ oxalsaurem Kalk,
9) „ Ambra.

(Siehe Archiv d. Pharm. 2. Reihe. 49. Bd. 1847. S. 72.).

Der vorliegende Darmstein gehört in die 5. Abtheilung dieser Concretionen. Freiherr von Bibra (siehe Archiv d. Pharm. 2. R. 38. Bd. 1844. S. 194.) hat Analysen mehrer Pferdedarmsteine mitgetheilt, deren Hauptbestandtheil ebenfalls phosphors. Ammoniak-Talkerde. H. Wackenroder und Dr. C. Otto (aus Rudolstadt) beschrieben (im Arch. d. Pharm. 1838. Bd. 12. S. 135.) 8 Steine aus dem Magen eines einzigen Pferdes, deren Gewicht 13 Pfund und 12 Loth und deren Substanz nach H. Wackenroder's Analyse hauptsächl. aus phosphors. Ammoniak-Talkerde bestand, nebst sehr unbedeutenden Mengen organischer Stoffe.

Digitized by Google

II. Naturgeschichte und Pharmacognosie.

Ueber die drastischen Eigenschaften der ägyptischen Ricinus-Samen.

Von Dr. O. Popp.

Ricinus communis ist nicht in Aegypten einheimisch, wird jedoch mehrfach in Mittel-Aegypten in der Umgegend von Cairo angebaut, um das Oel daraus zu gewinnen. Ich habe ihn nirgend in grossen Massen, Plantagen bildend, angetroffen, wie es mit der Baumwolle und dem Zuckerrohr der Fall ist, sondern immer nur als Garnirung von Gemüsebeeten und anderen Culturfeldern, ebenso als Einfassung kleiner Feldwege, welche die Gemüsefelder begrenzen. Die Oelgewinnung ist desshalb auch nicht bedeutend, doch liegt dieses wohl mehr in der Indolenz der Bevölkerung, als in klimatischen und Bodenverhältnissen. Der Ricinus blüht in Aegypten Ende December bis Mitte Januar, die Reife der Samen erfolgt in den Monaten März bis April.

Die Araber legen dem Samen im unreifen Zustande lethale Eigenschaften bei. Trotz der Warnung der Araber, versuchte ich 2 der Samen zu essen. Der Geschmack derselben im unreifen Zustande war angenehm, milde und ölig, ähnlich dem der Mandeln, ohne jeden unangenehmen Nachgeschmack und ohne ein Kratzen im Schlunde zu erregen. Diese Dosis von 2 Samen war fast ohne Wirkung auf meinen Organismus, abgesehen eines geringen Uebelfindens.

Mein Begleiter, der etwa 6 Stück davon gegessen hatte, wurde bald von den Wirkungen derselben belehrt. Zwei Stunden nach dem Essen derselben, stellten sich die ersten Symptome von Uebelkeit und Diarrhöe ein, das Uebelsein nahm allmählig zu, heftige Brechdurchfälle, Kälte der Extre-

Digitized by Google

mitäten, kalter Schweiss und gänzliche Erschlaffung des Körpers, waren die Erscheinungen, welche den Paroxysmus während des Abends und der Nacht begleiteten. Erst gegen den Morgen hin nahmen diese Erscheinungen allmählig ab, die allgemeine Schlaffheit des Körpers hielt während des folgenden Tages noch an, und erst den dritten Tag trat Genesung ein, ohne weitere Recidive zu haben. Meine Zeit, durch andere Arbeiten vollständig absorbirt, erlaubte es nicht, vergleichende Untersuchungen an Thieren anzustellen, um die event. lethalen Wirkungen zu constatiren; ebenso war ich verhindert, Untersuchungen anzustellen, ob die Samen in ihren verschiedenen Stadien der Entwicklung dieselben Eigenschaften zeigen, oder nach dem Entwicklungsalter differiren.

Ich habe nur constatiren können, dass die Samen im Zustande der Unreife eine stickstoffhaltige Substanz enthalten; die Stickstoffbestimmungen der Samen ergaben einen Stickstoffgehalt von 3,5 — 3,8% für die bei 100° getrockneten Samen.

Ich bin zur Annahme geneigt, dass die drastischen Eigenschaften der Ricinussamen, auf einem Gehalt an einer stickstoffhaltigen Substanz, einem Alkaloïd, beruhen und dass die purgirenden Eigenschaften des Oleum Ricini nicht diesem, dem fetten Oel, sondern einem geringen Gehalt an diesem Alkaloïde zukommen.

Es läge vielleicht, meines Erachtens, im Interesse des Landes, die Cultur des Ricinus in Aegypten zu befördern, nicht nur der Oelgewinnung wegen, sondern auch der Pressrückstände, welche ihres Gehalt's an Stickstoff und Mineralsubstanzen, ein kostbares Düngmaterial abgeben würden.

Wie dem Samen von Ricinus communis, schreiben die Araber den Früchten der Cassia fistula schädliche Eigenschaften zu, ich habe es jedoch unterlassen, die Aussagen der Araber durch physiologische Experimente zu bestätigen.

Cassia fistula ist ebensowenig wie Ricinus communis in Mittel-Aegypten sehr häufig, ich habe sie immer nur sporadisch und dann in Parkanlagen bei Cairo angetroffen; häufiger ist ihr Vorkommen in Ober-Aegypten.

Digitized by Google

Ueber die ägyptische Opuntia.

Von Dr. O. Popp.

Opuntia vulgaris ist in Aegypten, besonders in den Umgebungen von Cairo, sehr verbreitet, und findet sich ganz besonders an den Wohnungen der Fellah's, welche oft wie eine Hecke damit umgeben sind. Sie erreicht hier oft sehr bedeutende Dimensionen und gewährt dem Europäer einen ganz überraschenden Anblick. Die breiten, platten, blattartigen Stengel machen sich besonders schön, wenn sie ihre purpurfarbenen Früchte tragen.

Die Früchte der Opuntia, die Cactusfeigen, sind an Form den Smyrnaer Feigen ähnlich und besitzen im Zustande der Reife einen äusserst angenehmen, erfrischenden Geschmack. Sie enthalten in einem saftigen, rothen Muss zahlreiche kleine Samen; die Fruchthülle ist mit unzähligen feinen Haaren besetzt, welche auf der Haut ein empfindliches Stechen erzeugen. Das Mark der Früchte enthält neben etwas Rohrzucker besonders Traubenzucker, und einen äusserst tingirenden rothen Farbstoff, der dem der Cochenille sehr ähnlich ist, nur mehr ins Violette sich neigt; er soll in früheren Zeiten auch als Färbesubstanz angewandt worden sein. Die Cactusfeigen werden von den Arabern sehr geschätzt und gehen unter dem Namen: Feigen der Barbarei.

Laboratorium Göttingen, Mai 1870.

Ueber das Ranzigwerden der Butter.

Von Dr. E. Pfeiffer aus Jena.*)

Bei Versuchen über die fetten Säuren der ranzigen Butter fand ich, dass im Sitze der stärksten Rancidität, an der Oberfläche (einer durch dunklere Färbung gekennzeichneten Schicht) sich ein dichtes Netz von Pilzen ausbreitet, welches durch Behandlung mit Aether unangetastet hinter-

*) Briefliche Mittheilung an H. L.

Digitized by Google

bleibt und wohl meist für geronnenes Caseïn und dgl. genommen worden ist. Ich erkannte sogleich darin die Auskeimungen (Schizomycelium) der verbreitetsten Schimmelpilze, Aspergillus und Penicillium, in allen ihren Uebergängen bis zur fertigen Hefenzelle der Alkoholgährung und halte mich hierdurch, sowie durch den sonstigen Charakter des scharfen Geruchsprincips der ranzigen Butter für berechtigt, anzunehmen, dass eine alkoholische Gährung und Bildung höherer Aether einen Theil dieser übrigens sehr gemischten Gährung ausmacht. Die in die Milch hineinfallenden Sporen verursachen das Gerinnen derselben. Durch das Aufkochen werden diese Sporen unwirksam und es bildet sich zugleich ein schützendes Caseïnhäutchen an der Oberfläche der Milch. Das leichtere Gerinnen während eines Gewitters erkläre ich durch die höhere Temperatur während desselben; wir wissen für die Kartoffeln, dass durch einen einzigen warmen Regentag (bei Südwest) das Kraut schwarz wird, während es vorher bei herrschendem Nordost monatelang widerstanden hatte.

Die noch in der Butter vorhandenen Molkentröpfchen enthalten je nach der angewendeten grössern oder geringern Reinlichkeit weniger oder mehr Pilzsporen und werden zu einer Milchsäuregährung Veranlassung geben, die nach dem Verschwinden der Luft in Buttersäuregährung übergehen wird und den nach einigen Tagen auftretenden veränderten Geschmack verursacht.

Hiermit ist für das Innere der Verderbnissprocess so ziemlich beendigt und es beginnt, unterstützt von der nachdringenden Luft, das Leben an der Oberfläche, in Form eines dichten Pilznetzes, welches den nun auftretenden scharfen Geruch, das Freiwerden höherer Fettsäuren und die theilweise Aetherbildung verursacht. Ich behalte mir vor, später auf diesen Gegenstand zurückzukommen.

Digitized by Google

Beobachtung des Leuchtens von gekochtem Kabeljau (Gadus Morrhua L.).

Von Dr. E. Scheitz aus Weimar.

Vor einigen Jahren (im Laufe des Februars) assen wir am Tische des Herrn Apotheker Th. in N. Kabeljau in zweierlei Form, ungesalzen und gesalzen, sogen. Laberdan. Nach beendeter Mahlzeit war namentlich vom Kabeljau noch eine ziemliche Portion übrig geblieben, die von der Köchin in den, zum Aufbewahren von Resten bestimmten Küchenschrank gestellt wurde. Nach Verlauf von ungefähr 24—30 Stunden kam die Köchin wieder über den Schrank und fand den auf einem Porzellanteller liegenden Kabeljau über und über von einem phosphorescirenden Schein übergossen; wir betrachteten dann die Erscheinung näher und fanden, dass namentlich der Kabeljau stark leuchtete, während das Licht des Laberdan's etwas schwächer war, was namentlich dann auffiel, wenn man den Fisch bei Tageslicht betrachtete, wo man dann noch an schattigen Stellen das eigenthümliche Phosphoresciren beobachten konnte. Ein besonderer, vielleicht fauliger Geruch, war durchaus nicht wahrzunehmen; der Fisch wurde jedoch weggeworfen, da Niemand mehr Appetit empfand ihn zu geniessen. (E. Scheitz).

Ueber das Leuchten faulender Thiere siehe Leopold Gmelin's Handbuch der Chemie, 5. Aufl. I. (1852) S. 176—178, wo neben älteren Beobachtungen von Boyle, Redi, Spallanzani u. s. w., auch neuere von Appleton und Cooper, Buchner, Hulme, Leuckardt, Tiedemann, Heinrich, Dessaignes und Martin mitgetheilt sind. „Es scheint bei einer bestimmten Temperatur und bei Gegenwart von HO und O-gas in vielen todten Thieren, besonders den Seefischen, vor der eigentl. Fäulniss eine Zersetzung zu erfolgen, deren Product ein Schleim ist, dessen Bestandtheile in der kleinsten Menge vorhandenen O-gases unter schwacher Licht- und unmerklicher Wärme-Entwicklung verbrennen; oder sollten hier leuchtende Infusorien entstehen?“ (L. Gmelin). *H. L.*

B. Monatsbericht.

I. Physik und Chemie.

Das Spectrum-Mikroskop zur Ermittlung von Verfälschungen von Sorby.

Wenn eine Substanz, die zu Verfälschungen dient, ein Spectrum mit einer oder mehren deutlichen Absorptionslinien giebt, so kann man deren Beimischung zu andern meistens leicht entdecken. So z. B. Anilinfarben oder Cochenille, die zum Färben von Syrupen gedient. In andern Fällen ist jedoch eine gewisse Isolirung der fraglichen Substanz erforderlich. Mit Aether z. B. zieht man den Farbstoff des Campeche- und Brasil-Holzes aus Rothwein aus. Von reinem Wein wird Aether nicht gefärbt, bei Vorhandensein jener Farbstoffe aber scheidet er sich mit dunkelgelber Farbe ab. Dampft man nun zur Trockne ein, so entwickeln sich nach Zusatz von etwas kohlensaurem Ammoniak zu dem Rückstande die leicht erkennbaren Spectra jener Farbstoffe. Schwefelkohlenstoff und Benzol finden gleicherweise Anwendung, um Farbstoffe aus einer Menge von Mischungen auszuziehen. Mit dem erstern extrahirt man aus dunkelgelb gefärbten Käse das Orleangelb ab, oder aus Butter den Farbstoff der Möhren. Benzol eignet sich trefflich, um Curcumagelb aus Rhabarber oder andern damit gefärbten Körpern auszuziehen, und ausserordentlich kleine Mengen des erstern verrathen sich schon durch die starke Fluorescenz der Lösung. (*Pharm. Journ. and Transact. Decbr. 1869. Sec. Ser. Vol. XI. Nr. VI. p. 353.*). *Wp.*

Ueber die Mineralquelle zu Lamscheid.

Der Lamscheider Mineralbrunnen, einer der vielen Säuerlinge des linken Rheinufers, welcher seines Eisengehalts wegen

Digitized by Google

geschätzt wird, liegt auf dem Hundsrücken, einem aus Devonschiefer gebildeten Gebirgszuge im Reg.-Bez. Coblenz. Die Mineralquelle liegt 1100 Fuss hoch über dem Rheinspiegel bei Boppard und etwa 3 Stunden von diesem Orte entfernt in der Nähe des Dorfes Lamscheid. Der Gebrauch des Wassers der Lamscheider Quelle ist schon sehr alt und diente schon seit Jahrhunderten als Heiltrunk und Erfrischungstrank für die Gesunden; so wurde schon das Wasser im 17. Jahrhundert in entfernte Gegenden versandt. Die glänzendste Periode für die Geschichte des Lamscheider Brunnens begann um das Jahr 1780 unter der Regierung der Reichsgräfin von der Leyen, welche sich dieser Quelle für ihren kränklichen Gesundheitszustand mit heilsamen Erfolge bedient hatte. Dieselbe liess den Brunnen neu herstellen und baute ein Haus zum Logiren der Kurgäste; sie legte bequeme Wege nach den nächstliegenden Dörfern an und gab dem Brunnen nach dem neu erbauten Dorfe Lamscheid seinen jetzigen Namen. — Sie sorgte selbst dafür, dass das Wasser sowohl an der Quelle als auch in Strassburg und Paris von Sachverständigen chemisch untersucht wurde. Die ersten Analysen, welche veröffentlicht worden sind, unternahmen u. a. Le Sage in Paris und Prof. Hecht in Strassburg. — Im Jahre 1786 erschienen Beschreibungen der Restauration und des zunehmenden Flores des Brunnens in dem Journal für Deutschland. — Die Bemühungen der Gräfin v. d. Leyen hatten auch in wenigen Jahren einen so günstigen Erfolg, dass sich nicht nur eine grosse Zahl Kurgäste zum Brunnentrinken einfanden, sondern dass die Versendung des Wassers in steinernen Krügen bis in weit entfernte Gegenden, besonders Elsass, Burgund, Pfalz und Oberrhein sehr beträchtlich wurde, sodass nach einigen Angaben, bis zum Ausbruche der französischen Revolution jährlich an 180,000 Krüge Lamscheider Wasser versandt worden sind. Allein der Revolutionskrieg machte dieser glänzenden Periode des Brunnens bald ein Ende. Die Brunnengäste verloren sich mit dem Aufhören der gräflich v. d. Leyen'schen Regierung. Nach der französischen Occupation des linken Rheinufers und der Einverleibung des Ländchens in das Rheindepartement, wurde auch nicht mehr die gehörige Sorgfalt auf die Füllung und die Versendung des Wassers gewendet. So kam die Quelle und ihr Verbrauch so in Verfall, dass schon bald nach Anfang dieses Jahrhunderts kaum mehr als 20,000 Krüge jährlich gefüllt und versandt wurden. Im Jahre 1807 wurde der zur französischen Domäne gewordene Brunnen verkauft und ging in

Digitized by Google

Privathände über. Einer der Eigenthümer liess im Jahre 1826 eine chemische Analyse durch Prof. G. Bischof ausführen.

Nach derselben enthalten 16 Unzen des Wassers:

kohlensauren Kalk	2,682	Gran.
„ Magnesia	0,552	„
„ Natron	0,301	„
„ Eisenoxydul	1,008	„
„ Manganoxydul	0,070	„
Chlornatrium	0,049	„
schwefelsaures Kali	0,007	„
„ Natron	0,023	„
Kieselsäure	0,176	„
Summa der festen Bestandtheile	4,868	Gran.
Kohlensäure	42,5	Cubikzoll.

Bischof wies ferner Spuren von Baryt, Fluor und Stickstoff im Wasser nach, so wie Kupfer in dem an der Quelle abgesetzten Ocker.

Was die physikalischen Verhältnisse des Lamscheider Min. Brunnens anbetrifft, so wurde derselbe im Jahre 1868 neu und zweckmässig in Stein gefasst; die Fassung geht vom Wasserspiegel an $12^1/_2$ Fuss in die Tiefe und zwar bis in den Thonschiefer, aus welchem die Quelle zu Tage kommt, der runde Brunnenschacht hat 0,975 Meter lichte Weite. Das Wasser der reichlich sprudelnden Quelle ist in starker Bewegung durch grosse und kleine Gasblasen, welche fortwährend aufsteigen. Der Geschmack des Wassers ist eisenartig, stark prickelnd und erfrischend. Die Quelle liefert in 1 Minute fast 10 Liter Wasser, in 24 Stunden somit 14,400 Liter. Die Menge des der Quelle frei entströmenden Gases beträgt in 1 Minute etwa 4 Liter und steht das Volumen des gelieferten Wassers zu dem des ihr frei entströmenden Gases in dem Verhältnisse wie 5 : 2. Temperatur des Wassers = 8,16° R., specifisches Gewicht des Wassers = 1,00147.

Nach der im Jahre 1868 von Prof. Fresenius ausgeführten Analyse enthalten 1000 Theile des Lamscheider Wassers, die kohlensauren Salze als einfache Carbonate gerechnet:

Schwefelsaures Kali	0,004918
„ Natron	0,006995
Chlornatrium	0,005869
Latus:	0,017782

Digitized by Google

	Transport	0,017782
kohlensaures	Natron	0,049529
„	Lithion	0,000802
„	Ammon	0,000545
„	Kalk	0,380305
kohlensaures	Baryt	0,000300
„	Strontian	0,000057
„	Magnesia	0,195157
„	Eisenoxydul	0,051755
„	Manganoxydul	0,004897
Phosphorsaure	Thonerde	0,000460
Thonerde		0,000034
Kieselsäure		0,034456
Summe der festen Bestandtheile		0,736079
halbgebundene Kohlensäure		0,312434
freie	„	2,818499
Summa aller Bestandtheile		3,867012.

Auf Volumina berechnet, beträgt bei Quellentemperatur und Normalbarometerstand:

die freie Kohlensäure in 1000 CC. Wasser	1472,4 CC.
freie u. halbgeb. „ „ „ „ „	1637,6 „

In unwägbarer Menge sind folgende Bestandtheile spurweise im Wasser vorhanden; Salpetersaures Natron, Jod- und Bromnatrium, organische Substanzen und Stickgas.

Nach dieser Analyse bestätigt sich, dass die höher gelegenen Quellen in überwiegender Menge Erdalkalisalze und Eisenoxydul in Kohlensäure gelöst enthalten. In Bezug auf ihren Eisengehalt steht die Lamscheiderquelle am nächsten der Paulinerquelle zu Bad Schwalbach und der Badequelle zu Pyrmont.

Das Lamscheider Wasser kommt in Krügen zur Versendung und eignet sich hierzu sehr gut, da es in Folge seines geringern Gehalts an schwefelsauren Salzen nicht schwefelwasserstoffhaltig und desshalb nicht übelriechend wird. Dasselbe theilt mit allen an kohlensaurem Eisenoxydul reichern Wässern die Eigenschaft, dass es in Luft enthaltende Krüge gefüllt allmählig das ursprünglich gelöste Eisenoxydul in einem dem einwirkenden Sauerstoff entsprechenden Maasse verliert. Das kohlensaure Eisenoxydul geht hierbei in Eisenoxydhydrat über

Digitized by Google

scheidet sich an den Wänden des Kruges ab. Die Luft nemlich, welche im Kruge enthalten ist, kommt, während sie aus demselben dringt, mit dem einströmenden Wasser in vielfache Berührung; es kann also nicht fehlen, dass hierbei ein Theil derselben vom Wasser absorbirt wird. Hierzu kommt die an der Krugwand fester anhaftende Luftschicht, welche sich bald auch in dem eingedrungenen Wasser löst und endlich noch die Luft, welche in den wasserleeren Raum eindringt, der zum Behufe des Verstopfens oben gelassen werden muss. Fresenius fand, dass nach der gewöhnlichen Art gefüllte Krüge des Lamscheider Wassers, welche 6 Monate gelegen hatten, durchschnittlich 30 Proc. des kohlensauren Eisenoxydul's noch in Lösung und folglich 70 Proc. in unlösliches Eisenoxydhydrat umgewandelt waren. Es würde jedoch leicht sein, das kohlensaure Eisenoxydul in diesem Mineralwasser gelöst zu erhalten, wenn man die Krüge vor dem Einfüllen des Wassers mit Kohlensäure füllen und die Luft im obern Raume des Kruges durch Kohlensäure ersetzen würde, d. h. die sogenannte doppeltkohlensaure Füllung Anwendung fände, wozu wie bei dem Apollinarisbrunnen im Ahrthale die dem Wasser frei entsrömende Kohlensäure ein treffliches Material an die Hand giebt. Diese zweckmässige Einrichtung würde sich auch beim Füllen des Wassers dieser Quelle bewähren.

Was schliesslich die äussern Verhältnisse dieser Mineralquelle betrifft, so liegt dieselbe 1306 Fuss hoch über dem Meeresspiegel in einer Thalmulde unmittelbar an der Landstrasse, welche von Boppard nach Simmern führt. Durch ihre hohe Lage ist die Vegetation der Umgebung der Quelle sehr verschieden gegen die des nahen Rhein- und Moselthales; die Gebirgsluft hat einen rauhern Character angenommen, die Flora ist fast eine subalpine geworden, Nadelholz und Eichenwaldungen zieren die Gipfel der umliegenden Berge, welche über 1500 Fuss ansteigen und eine herrliche Aussicht gewähren auf das zu Füssen liegende Rheinthal und die ferner gelegenen höhern Punkte der vulkanischen Eifel.

R. Bender.

Digitized by Google

Trübes Wasser für häusliche und gewerbliche Zwecke zu reinigen.

Nach Dr. Gunning in Amsterdam kann man das Wasser von Flüssen, Kanälen, Teichen u. s. w. trinkbar und für chemisch-technische Zwecke geeignet machen, indem man es mit etwas Eisenchlorid (auf je 1 Liter Wasser 0,032 Grm. Eisenchlorid) versetzt, wodurch fremdartige Beimischungen abgeschieden werden, und nachher etwas Soda (auf je 1 Liter des mit Eisenchlorid versetzten Wassers 0,085 Grm. Soda) zufügt, um das Eisen niederzuschlagen. Diese Reinigungsmethode soll diejenige mit Thierkohle übertreffen. (*L. J. Z. Nov. 1869.*). *R.*

Ueber Entstehung von Jodoform und Anwendung dieser Reaction in der chemischen Analyse.

A. Lieben hat schon früher gezeigt, dass sich die Bildung von Jodoform als empfindliche Reaction zum Nachweis von Alkohol benutzen lässt. Neben Alkohol geben auch andere Substanzen unter denselben Verhältnissen Jodóform. In dem einfachsten Falle, wenn es sich darum handelt, Alkohol in wässeriger Lösung nachzuweisen, erwärmt man dieselbe in einem Probirrohr und trägt einige Körnchen Jod und wenige Tropfen Kalilauge in die warme Flüssigkeit ein, bis letztere farblos erscheint. Wenn die Menge Alkohol nicht gar zu gering ist, erfolgt sogleich eine Trübung und es bildet sich ein citronengelber, aus mikroskopischen Krystallen bestehender Niederschlag von Jodoform. Erhitzen der Flüssigkeit bis zum Sieden muss man vermeiden, da nicht allein der Alkohol, sondern auch Jodoform leicht mit den Wasserdämpfen fortgeht. Die Erwärmung ist nicht absolut erforderlich, die Reaction findet auch in der Kälte statt, wenn auch dann viel langsamer. Bei $^1/_{200}$ Verdünnung zeigt sich der Jodoformniederschlag in der Kälte nach längerer Zeit, dagegen erhält man selbst bei $^1/_{1000}$ Verdünnung in der erwärmten Flüssigkeit den Jodoformniederschlag, wenn auch nicht gleich, so doch in der ersten halben Stunde. Bei $^1/_{2000}$ Alkohol in Wasser muss man über Nacht stehen lassen, gleichviel ob die Reaction in der Kälte oder in der Wärme angestellt wurde. Das Jodoform bildet einen so charakteristischen gelben Niederschlag, dass man in zweifelhaften Fällen denselben nur unter dem Mikroskop zu betrachten braucht.

Digitized by Google

Die gelben sechsseitigen Tafeln oder mitunter sechsstrahligen Sterne des Jodoform's sind leicht zu erkennen. Um Aether auf Alkohol zu prüfen, schüttelt man ihn mit etwas Wasser, trennt die Schichten und untersucht dann die wässrige Schicht in der beschriebenen Weise, wobei durch die gelinde Erwärmung vor dem Zusatz von Jod und Kali der gelöste Aether wenigstens grösstentheils verjagt wird. Auf diese Weise überzeugt man sich, dass nicht allein der käufliche Aether, sondern auch der einige Male gewaschene und über Chlorcalcium getrocknete und rectificirte Aether erhebliche Mengen von Alkohol enthält. Durch Destillation mit Natrium gelingt es nicht, den Aether völlig von Alkohol zu befreien. Um sich reinen alkoholfreien Aether zu verschaffen, kann man zweierlei Wege einschlagen. Man kann den Aether entweder durch Waschen von Alkohol befreien oder denselben mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure behandeln. Schüttelt man 3 Pfund Aether mit 200 CC. Wasser eine Viertelstunde lang gut durch, entfernt die wässerige Schicht, giesst frisches Wasser hinzu und wiederholt diese Operation 25 mal, so kann man noch in dem 18. Waschwasser Alkohol nachweisen. In den meisten Fällen wird man bei gutem käuflichen Aether mit 20—30 Waschungen zum Ziele kommen; doch kann nur das Experiment entscheiden, wenn die Waschungen zu beenden sind. Aus den vereinigten Waschwässern kann man durch Destillation den darin gelösten Aether wieder gewinnen. Um nach der zweiten, von E. Kopp angegebenen Methode, Aether zu reinigen, lässt man denselben bei gewöhnlicher Temperatur mit einer Mischung von Schwefelsäure und gesättigter Lösung von Kaliumbichromat unter häufigem Umschütteln längere Zeit stehen. Auf 2 Pfund Aether verwendet man 300 Grm. Kaliumbichromat. Der Aether wird abdestillirt und wenn nöthig mit einer neuen Mischung derselben Zusammensetzung behandelt. Zum Schluss kocht man den erhaltenen Aether mit Kalilauge an einem aufwärts gerichteten Kühler, um etwa entstandenes Aldehyd, welches gleichfalls die Jodoformreaction zeigt, zu zerstören. Der Aether wird endlich gewaschen, getrocknet und rectificirt. A. Lieben hat nun ferner die interessante Beobachtung gemacht, dass reiner Aether in feuchtem Zustande, nach längerer Zeit untersucht, Alkohol enthält und daraus den Schluss gezogen, dass man Aether nur in vollkommen trockenem Zustande rein aufbewahren kann. (*Annalen der Chemie u. Pharmacie. Supplementband VII. 2. Heft. Februar 1870.*). *Sch.*

Digitized by Google

Ueber den Nachweis von Alkohol im Harn nach dem Genuss von Spirituosen.

Die von A. Lieben angegebene sehr empfindliche Reaction auf Alkohol gab die Möglichkeit an die Hand, die oft ventilirte Frage, ob nach Genuss von Spirituosen Alkohol in den Harn übergehen könne, zur Entscheidung zu bringen. Wird Harn, der nach reichlichem Weingenuss entleert wurde, destillirt, so giebt die erste Fraction des Destillat's mit Jod und Kali den für die Gegenwart von Alkohol charakteristischen Niederschlag von Jodoform, während die weiteren Fractionen keine Reaction mehr geben. Destillirt man Harn, der nach gänzlicher Enthaltung vom Genuss alkoholischer Getränke entleert wurde, so giebt das erste Destillat ebenfalls eine wenn auch schwache Jodoformreaction. Eine zuverlässige Unterscheidung von Weinharn und gewöhnlichem Harn durch diese Reaction ist nicht möglich. Was das für eine Substanz ist, die gleich beim Beginn der Destillation von gewöhnlichem Harn übergeht und mit Jod und Kali Jodoform bildet, ist bis jetzt nicht nachgewiesen worden. Auch der Harn von Thieren scheint dieselbe oder eine analoge Substanz zu enthalten. Nachdem nun festgestellt war, dass Menschen- und auch Thierharn stets eine Substanz enthält, die sich mit den Wasserdämpfen beim Beginn der Destillation verflüchtigt und die mit Jod und Kali Jodoform liefert, so konnte die Erkennung des Alkohol's im Harn nicht mehr auf diese Reaction gegründet werden.

A. Lieben versuchte durch Destillation aus Harn, welcher nach Genuss spirituöser Getränke entleert war, Alkohol als solchen abzuscheiden. Der Harn eines Mannes, welcher in drei Stunden 1430 Grm. rothen Wein getrunken hatte, wurde sofort nach der Entleerung destillirt und die einzelnen Destillate vereinigt, mit etwas Schwefelsäure neutralisirt, destillirt und das Destillirende solange aufgefangen, bis es mit Jod und Kali keine merkliche Reaction mehr gab. Um nun die flüchtigste Substanz abzuscheiden wurde wiederholt fractionirt, der Harngeruch mittelst frisch ausgeglühter Holzkohle fortgenommen und schliesslich durch Eintragen von festem kohlensauren Kali in die erste Fraction eine Schicht einer leichteren Flüssigkeit abgeschieden. Die von der oberen getrennte untere Schicht wurde mit der zweiten Fraction vereinigt und wiederum fractionirt, das Destillat mit kohlensaurem Kali behandelt etc. Die successive gewonnenen kleinen oberen Schichten wurden vereinigt, mittelst geschmolzener

Digitized by Google

Pottasche getrocknet und zuletzt über Natrium destillirt. Das Produkt war eine wasserhelle Flüssigkeit von charakteristischem Alkoholgeschmack und Geruch. Mit Natrium gab sie unter Wasserstoffentwicklung eine krystallinische Masse, mit Jod und Kali lieferte ihre wässerige Lösung Jodoform. Sie siedete constant bei 78,5°. Die aus dem Harn abgeschiedene Substanz ist also unzweifelhaft Alkohol. Der Uebergang von unverändertem Alkohol in den Harn muss demnach als normaler Vorgang angenommen werden.

A. Lieben hat nun eine grosse Reihe von weiteren Versuchen angestellt, um zu erforschen, wie gross die Menge von genossenen geistigen Getränken sein muss, um noch den sicheren Nachweis im Harn zu gestatten, und um einen Vergleich zwischen der genossenen Menge Alkohol und der den Organismus unverändert durchwandernden Menge ziehen zu können.

Es stellte sich heraus, dass man nach Genuss von 250 CC. Wein à 9% Alkohol noch schliesslich durch kohlensaures Kali eine freilich nur sehr kleine Menge Alkohol abscheiden kann. Um diese kleine Menge Alkohol sicher als solchen zu constatiren, wurde dieser in Jodäthyl übergeführt. Man darf sonach als festgestellt betrachten, dass nicht bloss ausnahmsweise oder in besonderen Fällen, sondern als Regel Alkohol nach Genuss geistiger Getränke in den Harn übergeht, und wenn die eingeführten Mengen nicht gar zu gering sind, leicht als solcher abgeschieden werden kann.

Die Versuche zeigen ferner, dass sowohl bei geringer, wie bei reichlicher Dosis von Spirituosen die Menge des in den Harn übergehenden Alkohol's stets eine relativ kleine ist. Durch Controlversuche hat schliesslich A. Lieben gezeigt, dass diese Art der Abscheidung des Alkohol's aus dem Harn nur sehr geringe Verluste mit sich bringt und dass also die nach dem Genuss geistiger Getränke aus Harn abgeschiedenen Alkoholmenge sehr nahe die Gesammtmenge des in den Harn übergegangenen Alkohol's ist. (*Annal. d. Chem. und Pharm. Supplmentbd. VII, 2. Heft. Februar 1870.*).

Sch.

Ueber die Producte der alkoholischen Gährung verschiedener Zuckersäfte.

Is. Pierre und Ed. Truchot haben im gegohrnen Zuckersafte der Runkelrüben Aldehyd, Aethylalkohol, Essig-

Digitized by Google

äther, Propylalkohol, Butylalkohol und Amylalkohol nachgewiesen und gefunden, dass der letztere der Quantität nach nächst dem Aethylalkohol den Hauptbestandtheil der flüssigen Producte bildet.

In den Destillationsrückständen des Restes befinden sich neben ganz beträchtlichen Mengen von Butyl- und Amylalkohol grössere Quantitäten von Propylalkohol. Die Destillationsrückstände des Branntweins aus den Weintrestern enthalten, wie Chancel schon nachgewiesen hat, ebenfalls Propylalkohol. (*Journ. für prakt. Chemie 1869. S. 191; aus dems. im Jahrb. für Pharmacie. Bd. XXXIII. Heft 2. p. 84.*).

C. Schulze.

Einwirkung von Chlor auf absoluten Alkohol im Sonnenlicht.

Franz und Streit machten eine Beobachtung, die bei der Darstellung von Chloralhydrat Berücksichtigung verdienen dürfte. Beim Einleiten des Chlor's in Alkohol fiel zufällig ein Sonnenstrahl auf den Kolben, der den Alkohol in einer ziemlich constanten Temperatur von 62°C. enthielt. Es trat sofort eine mit schwachem Knall verbundene Detonation ein. Bei fortdauernder Beobachtung erfolgten die Detonationen rascher hintereinander, mit Feuererscheinungen an der Stelle, wo die Gasblasen in den Alkohol eintraten. Dabei erstreckten sich mehrfach die Feuererscheinungen mehre Zolle im Einleitungsrohre hinauf, so dass sie dem Leuchten der Geissler'schen Röhren glich. — Zugleich mit diesen Detonationen schwärzte sich der Alkohol bis zur völligen Undurchsichtigkeit und setzte sich aus ihm in der Ruhe ein schwarzes Pulver ab. — Nach und nach steigerte sich nun die Temperatur bis auf 78°C., während dessen die Erscheinung immer noch beliebig hervorgebracht werden konnte. — Das Phänomen blieb ganz dasselbe, ob directes oder gespiegeltes Licht angewendet wurde. — Magnesiumlicht und die Flamme, die beim Anzünden von Stickgas, welches mit Schwefelkohlenstoffdampf gemischt ist, entsteht, brachte genau dieselbe Erscheinung hervor. — Dieselbe Wirkung hatte electrisches Licht und dasjenige, welches auf schmelzendem chlorsauren Kali verbrennender Schwefel erzeugte. — Das schwarze Pulver, so wie die übelriechenden rothen Producte konnten wegen Zeitmangel nicht untersucht werden. (*Journal für prakt. Chemie 108 — 61; daraus im Jahrb. für Pharmacie. Bd. XXXIII. Heft 2. p. 84.*).

C. Schulze.

Digitized by Google

Um kleine Mengen Wasser im Aether zu entdecken,

verwendet J. Romei das phenylsaure Kali, welches gut getrocknet, in letzterem fast unlöslich ist, in wasserhaltigem Aether sich indess theilweise löst, während der ungelöst gebliebene Theil nach einiger Zeit eine rothbraune Farbe annimmt. Verfasser hat auf diese Weise in 1000 Thl. Aether noch 2,5 Thle. Wasser erkennen können. (*Zeitschrift f. anal. Chemie 1869. 380.; daraus im Jahrb. f. Pharm. Bd. XXXIII. Heft 2. p. 85.*). *C. Schulze.*

Nachweisung der Buttersäure im Glycerin und ihre Gewinnung daraus.

Perutz versetzt, um zu erfahren, ob Glycerin Buttersäure-haltig ist, dasselbe mit starkem Alkohol und concentrirter Schwefelsäure, wo sofort Buttersäureäther auftritt, wenn Buttersäure zugegen ist.

Das käufliche Glycerin enthält nicht selten nahmhafte Mengen von Buttersäure, so dass deren Extraction lohnend ist; zu diesen Zwecke behandelt man die Thierkohle, welche zum Entfärben des Glycerins gedient hat und die die Buttersäure enthält, mit Weingeist, der den buttersauren Kalk aufnimmt und bei der Destillation zurücklässt. (*Dingler's polyt. Journ. CLXXXVII. 258.; a. dems. in Wittstein's Vierteljahresschr. Heft 2. 1869. p. 298.*). *C. Schulze.*

Guttaperchafabriken.

Man schätzt die Anzahl von Guttaperchafabriken in Amerika und Europa auf 150, welche durchschnittlich jede 4—500 Leute beschäftigen. Diese Fabriken gebrauchen jährlich mehr wie 10 Millionen Pfd. Gutta. Trotzdem glaubt man, dass das ganze Geschäft noch in seiner Kindheit sei; sicher ist, dass es Tag für Tag wächst. Es ist vorläufig keine Gefahr vorhanden, dass die Nachfrage aus Mangel an Rohmaterial nicht befriedigt werden könne. Der Gürtel Land, welcher in einer Breite von 500 engl. Meilen nördlich und 500 engl. Meilen südlich um den Aequator zieht, enthält eine sehr grosse Anzahl von Guttabäumen. Man kann dieselben

12 Jahre hintereinander anzapfen. 43,000 dieser Bäume hat man auf eine Fläche von 30 engl. Meilen Länge und 8 engl. Meilen Breite gezählt. Jeder Baum giebt durchschnittlich 3 Esslöffel voll Saft täglich, allein die Bäume stehen so nahe beieinander, dass ein Mann den Saft von 80 Bäumen täglich sammeln kann. (*Arb. Th., daraus in Industriebl. Nr. 15. 1870. p. 119.*). *C. Schulze.*

Ueber die Untersuchung des Sandelholzes.

H. Weidel hat eine Revision der älteren Arbeiten über die färbenden Bestandtheile des rothen Sandelholzes vorgenommen. 20 Pfd. Holz wurden mit kalihaltigem Wasser in der Siedhitze ausgegossen und die tiefrothe Flüssigkeit mit Salzsäure gefällt.

Der Niederschlag wurde kalt mit Aether extrahirt, die ätherischen Auszüge im Wasserbade abdestillirt, die Rückstände mit Alkohol verdünnt und in offenen Schalen der freiwilligen Verdunstung überlassen.

Zuerst scheidet sich hier ein farbloser krystallinischer Körper aus, welcher geruch- und geschmacklos ist, sich weder in heissem noch in kaltem Wasser, auch wenig in kaltem Alkohol, CS^2, Chloroform und Benzol löst. H. Weidel nennt diesen Körper Santal. Nur in verdünnten Lösungen der Alkalien ist derselbe löslich. Diese Lösungen sind zuerst lichtgelb, verändern sich aber an der Luft sehr schnell und werden roth. Die Formel des Santal's ist $C^8H^6O^3$. Das Santal lässt sich bromiren und giebt mit schmelzendem Kali behandelt nach der Uebersättigung mit Schwefelsäure und Extraction mit Aether Protocatechusäure. Nach dieser Darstellungsmethode des Santal's erhält man aus 1 Pfd. Holz 1,5 Grm. Santal. — Während die ersten oben erwähnten Aetherauszüge Santal auskrystallisiren lassen, geben die späteren ein zinnoberrothes, krystallinisches Pulver von prächtig feuriger Farbe und grünem metallischen Reflexe, für welches eine Formel bis jetzt nicht aufgestellt worden ist. Die Ausbeute ist noch geringer als die für das Santal angegebene, doch scheint in dem rothen Harze, welches bei diesem Verfahren die Hauptmenge der Ausbeute ausmacht, dieser rothe Körper noch in bedeutender Menge enthalten zu sein. Wird das rothe Harz in der von Hlasiwetz angegebenen Weise

Digitized by Google

mit schmelzendem Kali behandelt, so bilden sich als Hauptproducte der Reaction Resorcin und Brenzcatechin. (*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, 22. Nov. 1869.*).

Sch.

Lösliches Eiweiss.

Das zur Appretur gefärbter Zeuge dienende Eiweiss zeigt oft eine ungleiche Fähigkeit zu coaguliren. Nach Monnier hat das Sonnenlicht hierauf einen wesentlichen Einfluss. Eiweiss, an der Sonne in einer offenen Schale abgedampft, gab ein in der Hitze nicht coagulirendes Product; geschah das Abdampfen aber rasch in einem Trockenofen bei zerstreutem Licht, so wurde ein coagulirendes Product gewonnen. Das nicht coagulirende Eiweiss wird ferner durch einen geringen Zusatz von Essigsäure, Ameisensäure, Weinsäure oder Zitronsäure durch Hitze wieder coagulirend. (*Pharmac. Journ. and Transact. Novb. 1869. Sec. Ser. Vol. XI. Nr. V. p. 293.*).

Wp.

Ueber die Electrolyse der Alkaloïde.

Edm. Bourgoin hat eine Anzahl von in der Pharmacie gebräuchlichen Basen der Einwirkung des electrischen Stromes unterworfen und ist zu dem Resultate gelangt, dass neben der primären Reaction, welche darin besteht, dass sich die Säure am positiven Pole und die Base am negativen Pole ausscheidet, noch secundäre Reactionen auftreten, welche bis jetzt von denen, die sich mit demselben Gegenstande beschäftigt haben, übersehen worden sind. So z. B. zersetzt sich das neutrale schwefelsaure Ammon, also H^4NO, SO^3 in $SO^3 + O$ und NH^4.

In der zweiten Phase der Zersetzung bildet sich am positiven Pole aus $(SO^3 + O) + 3HO$ nun $SO^3, 3HO + O$ und am negativen Pole aus NH^4 nun $NH^3 + H$. Bourgoin hat die schwefelsauren Salze des Atropin's, Brucin's, Strychnin's, Codeïn's und des Chinin's (von letzterem nur das saure Salz) der Einwirkung des electrischen Stromes unterworfen und zieht folgende Schlüsse aus seinen Beobachtungen:

1) Der electrische Strom zersetzt die Salze der Alkaloïde wie die mineralischen Salze, d. h. die Base tritt auf an dem negativen Pole, die Säure am positiven.

2) In einer saueren Lösung, schwer in einer neutralen, nimmt die am positiven Pole befindliche Flüssigkeitsschicht eine Färbung an, welche genau mit der durch directe Einwirkung von Salpetersäure auf die Alkaloïdsalze erzielten übereinstimmt.

3) Das sich am positiven Pole entwickelnde Gas enthält neben Sauerstoff stets Kohlensäure und Kohlenoxyd in fast gleichem Volumverhältniss.

4) Unabhängig von diesen Gasen bilden sich verschiedene Producte, hauptsächlich zusammengesetzte Ammoniake, welche aus den Alkaloïden durch allmählige Einwirkung des Sauerstoffs entstehen und um so mehr auftreten, je sauerer die Lösung ist.

5) Dieses letzte Resultat ist sehr wichtig, indem es die Möglichkeit an die Hand giebt, einige der die Alkaloïde zusammensetzenden Componenten kennen zu lernen und hierdurch eine künstliche Synthese der Alkaloïde wahrscheinlich macht. (*Journal de Ph. et de Chimie. Januarheft 1870.*).

Sch.

Ueber die Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure auf Codeïn.

In einem früheren über denselben Gegenstand gegebenen Referate wurde mitgetheilt, dass A. Matthiessen und C. B. A. Wright bei der Behandlung von Codeïn mit überschüssiger Chlorwasserstoffsäure unter Druck Methylchlorür, Wasser und eine neue, brechenerregende Base, das Apomorphin erhielten. Die Autoren machten es wahrscheinlich, dass diese Reaction in zwei Phasen unter Bildung eines intermediären Productes vor sich gehen würde. Es hat sich nun bei der weiteren Untersuchung ergeben, dass der Verlauf der Reaction ein anderer ist, indem sich eine neue chlorhaltige Base von der Formel $C^{18}H^{20}ClNO^{2}$ bildet und sich wieder in Methylchlorür und Apomorphin spaltet. Die neue Base bildet sich aus dem Codeïn in der Art, dass 1 At. Hydroxyl durch Chlor ersetzt wird.

$$C^{18}H^{21}NO^{3} + HCl = H(HO) + C^{18}H^{20}ClNO^{2}.$$

Die physiologische Wirkung dieser chlorhaltigen Base ist weit schwächer als die des Apomorphin's. Wird das chlorwasserstoffsaure Salz dieser Base mit einem Ueberschuss von

Digitized by Google

ClH bei 140—150° C. stundenlang erhitzt, so zersetzt sich dasselbe in Methylchlorür und Apomorphin

$$C^{18}H^{20}ClNO^2 = CH^3Cl + C^{17}H^{17}NO^2.$$

Wird dasselbe Salz mit Wasser unter denselben Bedingungen behandelt, so zersetzt es sich in ClH und chlorwasserstoffsaures Codeïn:

$$C^{18}H^{20}ClNO^2,HCl + H^2O = HCl + C^{18}H^{21}NO^3, HCl.$$

(*Annalen der Chemie und Pharmacie. VII. Supplementbd. 3. Heft, April 1870.*). *Sch.*

Gelsemium (Bignonia) sempervirens, Pentandria Monogynia, Fam. Bignoniaceae.

Diese nordamerikanische Pflanze ist schon lange als verdächtig bekannt. Ein mit dem sogenannten Fluidextracte derselben, einer concentrirten weingeistigen Tinctur, vorgekommener Vergiftungsfall gab Veranlassung zu einer Untersuchung derselben und zur Auffindung einer Säure und eines Alkaloïd's.

Die Gelseminsäure wird nach Wormley folgendermassen erhalten: Das Fluidextract wird im Wasserbade auf $^1/_8$ abgedampft und mit Wasser versetzt, wodurch sich Harz abscheidet. Man filtrirt, setzt nöthigenfalls zur Klärung des Filtrat's einen Tropfen Salzsäure hinzu und schüttelt wiederholt mit Aether, bei dessen Verdunsten die Säure krystallisirt. Durch Waschen mit kaltem Alkohol wird sie farblos. Sie bildet feine Nadeln, löst sich leicht in Aether und Chloroform, schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser. Mit den Alkalien giebt sie krystallisirbare, in Wasser leicht lösliche, in der Lösung stark fluorescirende, mit den übrigen Basen schwerlösliche Salze. Mit Salpetersäure giebt sie eine gelbrothe Lösung, die sich durch Ammoniak blutroth färbt. Bei vorsichtigem Erhitzen lässt sie sich sublimiren. Das Gelsemin erhält man aus dem Fluidextracte, nachdem die Säure mit Aether ausgezogen und der Rückstand mit etwas kohlensaurem Kali alkalisch gemacht ist, durch Ausschütteln mit Chloroform, bei dessen Verdunsten das Alkaloïd als gummiartige braune Masse zurückbleibt. Zu weiterer Reinigung löst man in verdünnter Salzsäure, filtrirt, versetzt mit Aetzkali im Ueberschuss und schüttelt mit Aether aus. Nach dem Verdunsten erhält man eine harte durchsichtige spröde Masse, die ein fast farbloses Pulver liefert. Das Gelsemin ist der giftige Bestandtheil der

Digitized by Google

Pflanze. Es schmeckt sehr bitter, schmilzt bei 100° und verflüchtigt sich bei höherer Temperatur in weissen Dämpfen, die sich in kleinen Tropfen condensiren. Seine Salze sind fast farblos; die mit Schwefelsäure, Salpetersäure, Essigsäure und Chlorwasserstoffsäure sind leicht löslich. Ein Tropfen concentrirter Schwefelsäure färbt das Alkaloïd beim gelinden Erwärmen purpurroth, Salpetersäure färbt es beim Auflösen grünlich, Chlorwasserstoffsäure gelb. Die Lösungen der Salze werden gefällt, durch kohlensaures Kali weiss, später ziegelroth, durch

zweifachchromsaures Kali	gelb,
Pikrinsalpetersäure	gelb,
Jod in Jodkalium gelöst	braun,
Brom in Bromwasserstoffsäure	gelblich,
Gold- und Platinchlorid	gelb,
Schwefelcyankalium	schmutzigweiss, später chocoladenfarben,
Ferridcyankalium	schmutzig grün und durch
Quecksilberchlorid	weiss.

(*Americ. Journ. of Pharm. Vol. XLII. Nr. 1. P. 1 ff.*). *Wp.*

Ueber das Bryonicin.

Brandes und Firnhaber, dann Schwerdtfeger und Walz haben die Knollen der Bryonia dioica chemisch untersucht, ohne das Bryonicin, welches jetzt de Konink und P. C. Marquart als Bestandtheil der Knollen beschreiben, gefunden zu haben. Das Bryonicin wurde als Nebenproduct bei der Darstellung des Bryonin erhalten. Es löst sich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, CS^2, Eisessig und conc. Schwefelsäure, schmilzt bei 56° C. und destillirt ohne Zersetzung. Das reine Bryonicin, erhalten durch Lösen in kalter conc. Schwefelsäure, Fällen mit Wasser und Umkrystallisiren aus Alkohol gab bei der Analyse Zahlen, welche zur Formel $C^{10}H^7NO^2$ führten. Dasselbe ist weder eine Base, noch ein Glykosid. Mit Brom verbindet sich das Bryonicin zu $C^{10}H^6BrNO^2$, welches bei 120° C. schmilzt. Bei der Behandlung des Bryonicin's mit rauchender Salpetersäure und nachherigem Ausfällen mit Wasser wurde eine gelbliche in Alkohol lösliche Substanz erhalten, welche ein Gemisch mehrer Nitroproducte zu sein scheint. (*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. Nr. 6. III. Jahrg. April 1870.*). *Sch.*

Digitized by Google

Ueber die Bereitung von flüssigem Pepsin.

E. Scheffer in Louisville hat eine Reihe von Versuchen über die Bereitung von einer Pepsin enthaltenden Flüssigkeit aus Ferkelmagen gemacht. Wird die fein gehackte, schleimige Membran frischer, wohlgereinigter Ferkelmagen mit einem Gemisch aus Glycerin, Wasser und Salzsäure digerirt, so erhält man eine Flüssigkeit, welche einen der schleimigen Substanz eigenthümlichen unangenehmen Geruch hat, welcher aber, sobald der zuerst suspendirte Schleim sich abgesetzt hat, verschwindet. Nach dem Filtriren erhält man eine klare Flüssigkeit.

Scheffer giebt, gestützt auf diese Präliminarversuche, folgende Vorschrift für die Bereitung des flüssigen Pepsin's.

6 Pfund schleimiger Membran von Schweinmagen, 4 Pfund Glycerin, 4 Pinten Wasser und 6 Unzen reine Salzsäure werden 36 St. lang macerirt, darauf wird die Flüssigkeit abgegossen, der Rückstand noch einmal mit 3 Pinten Wasser 2—3 St. lang macerirt und diese Operation mit immer kleineren Wassermengen wiederholt, bis 10 Pinten Flüssigkeit erhalten sind. Die erhaltene Flüssigkeit ist schleimig, trübe und übelriechend. Dieselbe wird aber nach wenigen Tagen klar, ein Niederschlag von Schleim setzt sich ab und nach der Filtration hat man eine Flüssigkeit von schwachstrohgelber Farbe und sehr schwachen Geruch. 1 Fl. Unze dieser Flüssigkeit löst $1^1/_2$ Drachmen frisch coagulirten Eiweisses in 4 bis 6 Stunden. Gegen „Wine of Pepsin" bereitet durch Maceration mit Sherry spricht sich Scheffer ganz entschieden aus, da die lösende Kraft einer Fl. Unze dieses Präparates fast gleich Null war. Das mit dem Pepsinwein behandelte Eiweiss erschien compacter, während in dem Scheffer'schen Präparat das Eiweiss aufgequollen war und die Flüssigkeit getrübt hatte.

Nach seinen Versuchen glaubt Scheffer behaupten zu dürfen, dass der sogenannte Pepsinwein überhaupt kein Pepsin enthält und dass seine medicinische Wirkung nur dem Wein zuzuschreiben ist. Derselbe hat schliesslich verschiedene Pepsinsorten des Handels mit seinem flüssigen Pepsin verglichen, so mit Boudault's French Pepsin, Houghton's Dry Pepsin und mit Hawley's liquid Pepsin. 1 Fl. Unze des Scheffer'schen liquid. Pepsin kommt in seiner Wirkung gleich

Digitized by Google

1 Drach. 40 Grains von Boudault's Pepsin,
9 Drach. „ Houghton's „ und
$4\frac{1}{2}$ Unzen „ Hawley's „

Zusätze von Alkohol oder weinigen Auszügen zur Geschmacksverbesserung hält Scheffer für höchst gefährlich, da durch dieselben das Pepsin in die unlösliche Modification übergeführt wird. Ist dem Patienten der etwas fade Geschmack des Scheffer'schen fluid Pepsin unangenehm, so kann etwas aromatischer Syrup hinzugesetzt werden. (*Americ. Journal of Pharmacy. Nr. II. 1870.*). *Sch.*

Ueber das Luteïn.

Mit diesem Namen bezeichnet Thudichum (Proceed. Roy. Soc. 17, Nr. 608, p. 253) einen krystallisirbaren gelben Farbstoff, der sich sowohl in Thieren als in Pflanzen findet, so z. B. im Blutserum, im gelben Fett der Butter, im Eidotter, im Maissamen, im Orlean, in der Möhre, in den Staubfäden und den Blumenblättern vieler Pflanzen.

Das Luteïn ist unlöslich in Wasser, lösl. in Alkohol, Aether und Chloroform mit gelber Farbe. Die Krystalle des Luteïn's werden durch Salpetersäure vorübergehend blau, dann wieder gelb. Nicht alle gelben Thier- und Pflanzenstoffe besitzen das Spectrum des Luteïn's.

Das von Städeler und Holm beschriebenen Haematoïdin ist Luteïn, das von Robin, Riche und Mercier beschriebene Haematoïdin hingegen besteht aus Bilirubin = Cholophäin. (*Journ. f. pract. Chem. 1869. I, 414—415.*). *B. E.*

II. Pharmacie, Medicin und Toxikologie.

Ueber die Pharmacie in Canada.

Es existiren in „British America“ zwei pharmaceutische Gesellschaften. Die eine führt den Namen: Canadian Pharmaceutical Society. Dieselbe hat der dortigen Regierung einen Gesetzentwurf vorgelegt, welcher eine oft für dortige Verhältnisse nicht passende Copie der Pharmacy Act. 1868 ist. Die Gesellschaft beabsichtigt ein Laboratorium, eine Bibliothek und ein Museum einzurichten. An dem chemischen Unterricht haben sich 40 Studenten der Pharmacie betheiligt, auch ist eine monatlich erscheinende Zeitschrift „Canadian Pharm. Journal“ gegründet worden. Die Gesellschaft zählt 300—350 Mitglieder, meistens Landapotheker. — Die zweite pharmaceutische Gesellschaft in British America nennt sich „the Montreal Chemist's Association.“ Dieselbe hat ebenfalls die Erziehung der jungen Pharmaceuten in die Hand genommen. Chemie und Materia medica wurden gelesen. Ein von dieser Gesellschaft der Regierung vorgelegter Gesetzentwurf fordert die Gründung des „Quebec College of Pharmacy“ für den Zweck der Registration, Examination, Verleihung von Diplomen und Regulirung des Gifthandels.

Unter den französischen Canadiern giebt es sehr wenig wirkliche Apotheker. Die französischen Druggists in Canada sind meistens Aerzte, sodass obiger Gesetzentwurf hauptsächlich die englisch sprechende Bevölkerung Canada's tangirt. In der Provinz Quebeck examinirt bis jetzt das „College of Physicans and Surgeons of Lower Canada die Apotheker. (*American Pharm. Journal. Nr. II. 1870.*).

Sch.

Digitized by Google

Bemerkungen zu der Campbell'schen Methode der Darstellung der Fluid-Extracte der U. S. Pharmacopöe.

Campbell giebt in einer zweiten Abhandlung über dieses Thema Erläuterungen und genaue Anweisungen über die verschiedenen Stadien des Percolations-Processes. Er nimmt auf 16 Troy Unzen grobgepulverter Substanz 16 Fluid Unzen von dem geeigneten Menstruum d. h. ein Gemisch von Glycerin und Wasser, oder ein solches von Alkohol, Glycerin und Wasser etc. und befeuchtet das zu erschöpfende Pulver. Auf 16 Troy Unzen desselben sind 4 Fluid Unzen hinreichend. Ist die Substanz ungewöhnlich voluminös, so gebraucht man 6 Fluid Unzen. Beim Befeuchten des Pulvers ist darauf sehr zu achten, dass dasselbe gleichmässig durchnässt wird, d. h. man reibt das Pulver mit der nöthigen Flüssigkeitsmenge im Mörser an, um die Bildung von Klümpchen zu vermeiden. Nachdem die Substanz in dieser Weise befeuchtet ist, bringt man dieselbe gleichmässig und mässig dicht in den Percolator (ein Glastrichter kann hierzu dienen, nachdem man vorher den Hals des Trichters mit einem Stück mit dem Menstruum gesättigten Schwamms verschlossen hat). Hierauf bedeckt man die Substanz mit einer Papierscheibe und giesst nun den Rest von den 16 Fluid Unzen, also 12 Fl. Unzen, des passenden Menstruum's allmählig auf dieselbe. Sobald die aufgegossene Flüssigkeit den den Hals verschliessenden Schwamm erreicht, schliesst man das Ende des Halses mit einem Kork und lässt das Ganze 4 Tage lang maceriren, darauf entfernt man den Kork und giesst auf die Oberfläche der Drogue eine Verdrängungsflüssigkeit, welche dem angewandten Menstruum entspricht, aber ohne Glycerinzusatz. War z. B. das Menstruum Glycerin und Alkohol, so nimmt man als Verdrängungsflüssigkeit starken Alkohol. War als Menstruum ein Gemisch von Wasser, Glycerin und Alkohol in Anwendung gekommen, so nimmt man als Verdrängungsflüssigkeit verdünnten Weingeist.

Bei Anwendung von Wasser und Glycerin als Menstruum wird reines kaltes Wasser als Verdrängungsflüssigkeit gebraucht. Sind 16 Fl. Unzen Flüssigkeit erhalten worden, so ist der Process beendigt.

Campbell hat durch genaue Versuche nachgewiesen, dass ein weiteres Deplaciren nach den erhaltenen 16 Fl. Unzen überflüssig ist, da der Verlust an wirksamer Substanz weniger als 1% beträgt. Jedenfalls ist dieser Verlust eher

zu tragen, als ein solcher in der Güte des Präparat's, wenn statt 10 Fl. Unzen 18 Fl. Unzen Flüssigkeit erhalten und diese 18 durch Verdunsten auf 16 Fl. Unz. reducirt werden, denn auch durch freiwilliges Verdunsten an der Luft kann eine theilweise Zersetzung der organischen Materie erfolgen.

Campbell hat auf dem eben ausführlich angegebenen Wege mit einer grossen Reihe von Substanzen experimentirt unter Anwendung von verschieden zusammengesetzten Menstruis. Derselbe unterscheidet drei Klassen von Extracten:

I. Alcoholic Fluid Extracts; menstruum zusammengesetzt aus $^3/_4$ Alkohol und $^1/_4$ Glycerin.

II. Hydro-alcoholic Fluid Extracts; menstruum zusammengesetzt aus $^1/_2$ Alkohol, $^1/_4$ Glycerin und $^1/_4$ Wasser.

III. Fluid Extracts; menstruum zusammengesetzt aus gleichen Theilen Glycerin und Wasser. (*American Journal of Pharmacy. Nr. I. 1870.*). *Sch.*

Syrupus Ferri jodati

färbt sich bekanntlich oft recht bald dunkel. Nach Beardsworth wird er wieder farblos, wenn man ihn nach Zusatz von 1 Gran Citronsäure auf die Unze in einem halb mit weissem Papier umklebten Glase dem Sonnenlichte aussetzt. Nach Andern ist die Citronsäure unnöthig, das Licht die Hauptsache. Redwood ist der Meinung, dass die Färbung von unreinem Zucker und unreiner Luft (Salpetersäuredämpfen)*) komme.

Porter bringt die Eisenjodürlösung in dem gehörigen Verhältnisse mittelst eines langen Trichters unter den für sich bereiteten Zuckersyrup, der in kleine Gläser vertheilt ist, so dass sich über jenem eine Schicht von diesem befindet, welche den Zutritt der Luft verhindert. Beim Gebrauch mischt man durch Umschütteln. (*Pharm. Journ. and Transact. Decbr. 1869. Sec. Ser. Vol. XI. Nr. VI. p. 335.; ibid. Jan. 1870. Sec. Ser. Vol. XI. Nr. VII. p. 420.*). *Wp.*

Ueber Collodium und Collodium cantharidatum.

W. S. Thompson hat über die Darstellung des Collodium's eine Reihe von Versuchen angestellt, welche Derselbe

*) Anmerk. d. Redaction: Dieser Ansicht muss widersprochen werden.

Digitized by Google

der für die Revision d. U. S. Pharmacopöe gewählten Commission vorgelegt hat. Thompson wendet für die Darstellung des Pyroxylin's ein Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure an und zwar erstere v. sp. Gew. 1,42 und letztere v. sp. Gew. 1,84. Auf 2 Fluid Unzen des aus gleichen Theilen bestehenden Säuregemischs nimmt Derselbe 30 Grains reine Baumwolle. Die sp. Gewichte der Säuren müssen genau inne gehalten werden, besonders das der Salpetersäure.

Bevor die Baumwolle in das Säuregemisch gebracht wird, muss dasselbe bis auf 25°C. abgekühlt sein; nach 12-stündiger Einwirkung wird die Baumwolle herausgenommen und ausgewaschen. Hierbei muss jede Temperaturerhöhung des Waschwassers ebenfalls vermieden werden, was am einfachsten dadurch erreicht wird, dass man mit der Spitze eines Glasstabes eine kleine Menge der vollständig getränkten Baumwolle herausnimmt und diese in einer grossen Wassermenge durch schnelles Umrühren von der grössten Menge der anhaftenden Säure befreit. Hat man auf diese Weise die ganze Menge der Baumwolle behandelt, so kann dieselbe nun auf gewöhnliche Weise vollständig ausgewaschen werden. Es ist ferner durchaus nothwendig nicht zuviel Baumwolle im Verhältniss zum Säuregemisch zu gebrauchen, da es sonst unmöglich ist, die ganze Baumwollenmenge gehörig von der Säure durchtränken zu lassen. Ein so bereitetes Pyroxylin zeigt vollständig die Structur der gewöhnlichen Baumwolle und ist leicht und gänzlich löslich in einem Gemisch von gleichen Theilen Aether und Alkohol. Statt der Baumwolle kann man mit grossem Vortheil auch chemisch reines Filtrirpapier anwenden; dasselbe giebt ein sehr reines und klares Collodium. Bringt man Baumwolle in das Säuregemisch bei einer Temperatur von circa 45°C., so ist die Bildung des Pyroxylin's in einer Stunde vollendet. Bei einer noch höheren Temperatur verliert man Wolle in qualitativer und quantitativer Beziehung. Das Collodium cantharidatum bereitet Thompson folgendermassen: 1 Unze fein gepulverter Canthariden werden mit 4 Fl. Drachm. starken Weingeist befeuchtet und in einen Percolator gebracht. Nach Aufgiessen von 4 Fl. Drachm. starken Aethers lässt man die Masse 12 Stunden stehen und deplacirt dann mit einem Gemisch aus gleichen Theilen Aether und Alkohol, bis 2 Fl. Unzen Flüssigkeit erhalten sind. Auf 2 Unzen derselben nimmt man 6 Grains Pyroxylin. —

Ueber denselben Gegenstand hat ferner Mussgiller eine Abhandlung veröffentlicht. In derselben wird ausgeführt,

Digitized by Google

dass das Collodium in der Chirurgie zwei ganz verschiedene Anwendungen findet. Erstens als zusammenziehendes und zweitens als Schutzmittel gegen den Zutritt der Luft bei Wunden. Die erste Anwendung verlangt eine stark zusammenziehende Kraft des sich bildenden Häutchens, während bei der zweiten diese gradezu schädlich wirkt. Daher ist auch für ein Collodium, welches für die zweite Anwendung dienen soll, ein Zusatz von Ricinusöl und Balsam. canadense (Collodium flexile Br. Ph.) beliebt worden. Enthält das Collodium nach den Versuchen Mussgiller's 5% Pyroxylin und 5% Ricinusöl, so ist die Haut dauerhaft und biegsam. Ein geringerer Pyroxylingehalt verursacht eine mehr zusammenziehende Wirkung des Collodiumhäutchens. (*American. Journal of Pharmacy 1870. Nr. II.*). *Sch.*

Ueber die Anwendbarkeit des Stanniol's zur Erhaltung von leicht sich verändernden Substanzen.

Es ist schon lange bekannt, dass Stanniol eine grosse Anzahl von Substanzen vor der Einwirkung von Luft und Feuchtigkeit schützen kann, ohne dass es bis jetzt versucht worden wäre, auf wissenschaftlichem Wege den Grad der Undurchdringlichkeit der Zinnfolie festzustellen. Ernest Baudrimont hat nun eine Reihe von Versuchen angestellt, aus denen man ersehen kann, in welcher Art die Zinnfolie schützend wirkt. Lässt man ein Stück gebrannten Kalk, welches doppelt in Stanniol eingewickelt war und 92,2 Grm. wog, an der Luft liegen, so nahm dasselbe in einem Monate nicht mehr als 0,3 Grm. zu. Darauf unter einer Glocke, welche ein Gefäss mit Wasser bedeckte, aufbewahrt, nahm das Stück Kalk kaum 0,3 Grm. zu, sodass es nach einem halben Jahre nach Schluss der Versuche 94,0 wog. Von seiner metallischen Hülle befreit und mit Wasser in Berührung gebracht, zerfiel dasselbe Stück Kalk unter heftiger Wärmeentwicklung. Auch Schwefelleber, Chlorcalcium, Soda können in Zinnfolie eingewickelt fast intact erhalten werden, denn in mehren Wochen vermehren oder vermindern sie sich nur um einige Tausendstel.

E. Baudrimont hat ferner die Zinnfolie zur Erhaltung von Früchten, besonders von Citronen und Orangen, welche sehr leicht an der Luft dem Verderben unterworfen

Digitized by Google

sind und trotz der empfohlenen Aufbewahrungsmethode in Sand oder Kleie nicht zu conserviren waren, verwendet.

In 21 Tagen verloren Citronen 17,33% im Sande aufbewahrt und 17,13% in der Kleie, während Citronen in Zinnfolie eingewickelt, während des ersten Monats Nichts an Gewicht verloren, im zweiten kaum 2%. Aus beifolgender Tabelle kann man am leichtesten die grossen Differenzen, welche sich aus den verschiedenen Aufbewahrungsarten ergeben, ersehen.

	Gewichtsabnahme in %.		
	I. Monat.	II. Monat.	III. Monat.
Citronen, ohne jede Hülle	28,25	41,87	43,75
Citronen, mit Collodium überzogen	23,56	„	„
Citronen in Zinnfolie eingewickelt	„	1,58	3,16
Citronen mit Collodium überzogen und in Zinnfolie eingewickelt	1,01	1,82	„
Orangen, ohne jede Hülle	19,47	25,76	„
„ mit Collodium	13,22	22,48	„
„ in Zinnfolie	2,37	4,99	„
„ in Zinnfolie und mit Collodium	1,65	2,91	„

(*Journal de Pharmacie et de Chimie. 3. Juni. Maiheft 1870.*).
Sch.

Formel zu Kreosotpillen.

Rec.	Kreosoti	Gtt. XXIV
	Cerae flav.	ℨj
	Pulv. sapon.	grx
	M.	

Wp.

Naphtalin

wird statt des Camphers als ein Mittel gegen Motten und andere Insecten empfohlen.

Wp.

Digitized by Google

Leichte Methode Tampons aus Badeschwamm zu bereiten.

Der Schwamm wird erst mit Wasser durchfeuchtet und darauf mit der Hand möglichst ausgepresst. Nachdem man ihm mit der Hand die erforderliche Gestalt gegeben oder ihn in eine Federspule oder ein anderes als Form dienendes Rohr eingepresst, taucht man dasselbe in starken Weingeist, wodurch die Fasern desselben so steif werden, dass er in der einmal gegebenen Form verharrt und als starre Masse aus dem Rohr gezogen werden kann, die sich zuspitzen und überhaupt beliebig gestalten lässt. Durch einige Tropfen Wasser wird die ursprüngliche Biegsamkeit und Dehnbarkeit des Schwammes sogleich wieder hergestellt und damit auch die ursprüngliche Gestalt. (*Americ. Journ. of Pharmacy. Vol. XLI. Nr. V. p. 446.*). *Wp.*

Ueber das Zerfallen des Chloralhydrates im lebenden Organismus.

Gamgee zieht in Zweifel, dass die Wirkung des Chloralhydrat's auf den thierischen Organismus richtig erklärt werde, insofern dieselbe auf einer allmähligen Bildung von Chloroform beruht. Aetzende Alkalien zersetzen dasselbe allerdings in Chloroform und Ameisensäure, aber im Blute sind solche nicht vorhanden und basisch phosphorsaures Natron zersetzt das Chloralhydrat gar nicht, doppelt kohlensaures Natron erst bei 70° C. *Wp.*

Ueber eine Morphiumlösung für hypodermale Einspritzungen.

Martindale giebt an, dass eine für obigen Zweck passende Morphiumlösung, enthaltend 1 Grain (0,0648 Grm.) Morphiumacetat in 6 Minims (1 Minim = 0,059 CC.) Wasser, am besten durch Auflösen von 1 Drachme (60 Grains) frisch dargestellten Morphiumacetat's in 4 Fluid Drachm. (1 Fl. Drachm. = 3,549 CC.) Wasser und Hinzufügen von 1 oder 2 Tropfen einer verdünnten Essigsäure, wenn die Lösung

nicht vollständig sein sollte, dargestellt würde. Es ist wichtig ein frisch dargestelltes Morphiumacetat anzuwenden, weil die aus einem alten Präparate auf dieselbe Weise dargestellte Lösung beim Erkalten oft zu einer Krystallmasse erstarrt, eine Erscheinung, welche sich bei Lösungen, die aus frisch bereitetem Morphiumacetat erhalten sind, nicht zeigt. Letztere sind nicht lange haltbar und auch das beste Präparat giebt nach und nach eine bräunliche Lösung.

Da es nun eine unbillige Forderung ist zu verlangen, dass das Morphiumacetat stets nur frisch bereitet zur Verwendung kommen soll, so ist es einfacher sich aus reinem Morphin direct die Lösung des Acetates darzustellen. Um 6 Fl. Drachm. der Lösung zu machen, nimmt man 45 Grains Morphium und circa 4 Fl. Drachm. verdünnte Essigsäure, erwärmt bis zur Lösung im Wasserbade, macht die Lösung nur schwach sauer, filtrirt und fügt das fehlende Wasser hinzu. In dieser so erhaltenen Lösung ist 1 Grain reines Morphin in 11 Minims gelöst, d. h. 1 Grain Morphiumacetat in 6 Minims. Andere Salze des Morphin's können zu demselben Zweck mit Vortheil angewendet werden. So das doppelt meconsaure Morphin und das citronensaure Salz. Das chlorwasserstoffsaure und schwefelsaure Morphin verlangen 16 Th. Wasser und eignen sich desshalb nicht zur hypodermalen Einspritzung, weil die Flüssigkeitsmasse zu gross ist. (*Pharmaceutical Journal and Transactions. Februarheft 1870.*)

Sch.

Ueber die Wirkung des Opium und der Opiumalkaloïde auf Vögel; nach von Wier Mitchell.

Enten, Hühner und Tauben werden durch Opium, Opiumextract und Acetum Opii, innerlich gegeben, nicht vergiftet und Morphiumsalze müssen in enormen Dosen gegeben werden, um hier tödtlich zu wirken. Morphiumsalze in grossen Dosen hypodermatisch gebraucht, verursachen nie Schlaf oder Stupor, sondern wirken excitirend auf die Bewegungscentren. Thebaïn bewirkt Tetanus, nur schwächer als Strychnin und Brucin.

Narkotin tödtet Vögel bei hypodermatischer Anwendung in Dosen von 2 — 7 Gran. Codeïn wirkt tödtlich. Mekonin, innerlich, bewirkt Erbrechen, unter die Haut gebracht ist es unschädlich. Narceïn stört ein wenig den Athmungspro-

Digitized by Google

cess. Kryptopin ist in Dosen von $^1/_5 — ^1/_2$ Gran ohne Wirkung. (*Americ. Journ. of Pharm. Third. Ser. March 1870. Vol. XVIII. Nr. II. p. 188.*). *Wp.*

Vergiftungsversuche mit wasserfreier Blausäure und Nachweis derselben im vergifteten Blute.

Die Versuche von W. Preyer bezwecken die endgiltige Beantwortung folgender Fragen:

1) Wie lange die Einathmung wasserfreier HCy in minimo dauern muss, damit der Tod eintritt;

2) wie viele Secunden in minimo nach Einführung der lethalen Dosis bis zum Tode vergehen;

3) wie gross in minimo die Dosis wasserfreier HCy sein muss, damit der Tod eintritt; und endlich,

4) ob es möglich ist, ein nicht zu kleines Thier durch Inhalation so geringer Mengen HCy zu tödten, dass das Gift im Blute der Leiche nicht nachweisbar ist.

Für die Anstellung der auch für den Experimentator gefährlichen Versuche mit wasserfreier HCy räth Preyer, niemals allein zu experimentiren, Thüren und Fenster offen zu halten, oder im Freien zu arbeiten, die HCy mit Eis zu umgeben und ungeheizte Räume zum Laboratorium auszuwählen, während Abmessung der Dosis und Einverleibung des Giftes in den Körper des Versuchsthieres den Athem anzuhalten, bei Bestehen auch nur der geringsten Epidermisabschürfung an den Händen die Versuche zu unterlassen, und beim Einathmenlassen der HCy das Gefäss in einen Abzugskasten mit sehr starkem Wind zu stellen.

Die nach Wöhler's Vorschrift bereitete wasserfreie HCy erstarrte bei 15°C. in der Pipette mehrfach an der Luft durch ihre eigene Verdunstungskälte zu einer krystallinischen Masse.

6 Meerschweinchen, 300—460 Grm. wiegend, 4 Kaninchen und 2 Frösche erhielten 1—6 Tropfen HCy auf die Nase, athmeten das Gift 1—6 Secunden ein, oder bekamen dasselbe 6—7 Minuten lang in den äusseren Gehörgang, kürzere Zeit auf die Cornea, die Zunge oder unter die Rückenhaut applicirt. Die 12 Versuche des Vrf's. lehrten:

Digitized by Google

I. dass die Einathmung wasserfreier (mit Luft vermischter) HCy bei Meerschweinchen, wenn sie nur eine, bei Kaninchen, wenn sie drei Secunden dauert, den Tod herbeiführt;

II. dass die Zeit, welche von der Ingestion der gerade tödtlichen, oder nur wenig grösseren Dosis HCy bis zum letzten Athemzuge vergeht, bei Meerschweinchen, wenn man von den oft mehre Stunden später zu bemerkenden effectlosen inspiratorischen Zuckungen absieht, 5—16, bei Kaninchen 15—29, und nach Application eines Tropfens auf das Auge, 80, oder nach Benetzung der Zunge mit 7 Tropfen, 60 Secunden beträgt;

III. dass die Minimaldosis wasserfreier HCy, welche bei Meerschweinchen und Kaninchen den Tod herbeiführt, so klein ist, dass sie mit den vorhandenen Hilfsmitteln nicht erkannt werden kann. Während 1—5 Secunden dauernder Inhalation wasserfreier HCy geht so wenig von dem Gifte in das Blut der Meerschweinchen und Kaninchen über, dass die Reaction mit Wasserstoffhyperoxyd, welche einen HCy gehalt von 0,000001 nachweist, erfolglos ausfällt;

IV. dass, wenn 1 Cub.-Cm. 60 proc. HCy mit der Pravaz'schen Spritze in die Jugularvene eines nicht völlig ausgewachsenen Kaninchens injicirt wird, das Thier keineswegs wie vom Blitze getroffen umsinkt und momentan stirbt, sondern zwar sofort Athemnoth empfindet, aber erst nach 29 Secunden Krämpfe bekommt und 39 Secunden nach der Injection stirbt. In diesem Falle war das Blut nicht dunkel gefärbt und hatte, weil die Herzlähmung eher, als der vorhandene Blutsauerstoff verzehrt werden konnte, eintrat, eine helle, arterielle Farbe.

Während nun, wie bereits bemerkt, die Wasserstoffhyperoxydreaction auf HCy in diesem Falle im Stiche lässt, haben wir in der von Schönbein angegebenen Guajaktinctur- und Kupfersulfatprobe auf HCy (mit dieser Mischung befeuchtetes Papier wird durch die geringsten Mengen HCy gebläut) ein Mittel, auch die in dieses Blut aufgenommenen minimalen Blausäurespuren nachzuweisen, kennen gelernt. Preyer brachte das Destillat des in Rede stehenden, mit Schwefelsäure versetzten Blutes mit einer so verdünnten Mischung aus Guajaktinctur und Kupfersulfat, dass keine Trübung stattfand, in Berührung, und erhielt schon nach 10 Minuten beim Durchstreichen der Destillatstropfen durch obige Mischung ein Adernetz blauer Streifen an der Oberfläche der

Digitized by Google

Flüssigkeit. Später überzeugte sich Verf. im Vereine mit Pflüger, dass mit SO^3 destillirtes blausäurefreies Blut die Reaction nicht giebt. Endlich hebt Verf. hervor, dass zum Gelingen derselben keineswegs, wie Schönbein vorschrieb, frisch bereitete (3—4 % Harz-haltige) Guajaktinctur erforderlich, sondern auch vor Jahren bereitete zu gebrauchen ist. (*Pflügers Archiv für die gesammte Physiologie. II. Band. Heft 2 und 3. p. 146. 1869.*). *K.*

C. Voit, über den Nachweis von Blausäure im Blute.

Mit 2 Voll. Wasser verdünntes und mit einigen Tropfen HCy versetztes Blut entbindet nach Schönbein aus Wasserstoffhyperoxyd keinen Sauerstoff mehr, und das Blut wird braun. Sch. glaubte daher, der schnelle Tod bei HCy-vergiftung erfolge, weil mit der katalytischen auch die physiologische Kraft der Blutkörperchen zu Grunde gehe.

Nach Preyer verschwinden die Oxyhämoglobinstreifen im Spectrum, und ein anderes Absorptionsband (Blausäure soll sich mit dem Oxyhämoglobin in der Wärme verbinden), tritt dafür auf. Die Giftigkeit erklärt dieses Verhalten aber nicht, weil die hypoth. neue Verbindung chemisch im Blute nicht nachweislich ist; bei erneutem Sauerstoffzutritt resultirt wieder Oxyhämoglobin; Preyer nimmt also als Todesursache nicht Vernichtung der Function der Blutkörperchen, sondern Lähmung des respirat. Centralorganes (Asphysie) an. Dem sei wie ihm wolle: wir haben in Schönbein's Reagens ein vorzügliches Mittel, die HCy im Blute nachzuweisen, welches alle bisher gebräuchlichen Hülfsmittel an Schärfe weit übertrifft, kennen gelernt.

Ein Hund erhielt sehr kleine Dosen Cyankalium, und die Reaction (Bräunung) durch Wasserstoffhyperoxyd trat stets ein, während die Destillation mit Phosphorsäure und die gewöhnl. Reactionen nicht zum Ziele führten.

Stud. J. Haller hat nun geprüft, wie alt das fragliche Blut (in Leichen etc.) werden könne, ohne dass dem Gelingen des HCy-Nachweises Eintrag geschieht. Frisches, defibrinirtes Kalbsblut mit wenig HCy versetzt und sodann in verkorkten Kolben aufbewahrt, um von 24 zu 24 Stunden mit Wasserstoffhyperoxyd auf Eintritt der Bräunung geprüft zu

Digitized by Google

werden, gab noch nach 14 Tagen ein positives Resultat. Das Verkorken in Gläsern entspricht jedoch den Verhältnissen, unter welchen sich das Blut in den Leichen durch HCy Vergifteter, befindet, nicht; bei ihm kommen die fäulnissbegünstigenden Einflüsse der Atmosphäre, Feuchtigkeit und äusseren Temperatur der umgebenden Medien etc. mit in Betracht. Besser würde also schon in offenen Gläsern hingestelltes (bei 20° C.) Blut (mit HCy und ohne HCyzusatz) diesen Bedingungen entsprechen, und hierbei fand sich, dass nach Zugabe kleiner Mengen HCy die Gegenwart der letzteren an der Bräunung des Blutes bei Wasserstoffhyperoxydzusatz nur am 4. Tage noch — und auch da unvollkommen — gelang. Kleine HCy-mengen werden also durch HO^2 nur während der zuletztgenannten Zeit im Blute von Leichen nachweisbar sein. (Chevallier: Journ. de Chimie méd. 5°. Sér. III. p. 513. Oct. 1867, hat HCy nach der alten Methode noch 7 Tage post mortem aus den Leichentheilen isolirt. Ref.). (*Zeitschrift für Biologie von Buhl u. Pettenkofer. IV. Band. Heft 2 u. 3. p. 364.*). *K.*

Milch verhütet Bleivergiftungen.

M. Didierjean, Besitzer einer Fabrik, in der mit Bleipräparaten gearbeitet wird, hat an den Akademiker Peligot eine interessante und wichtige Mittheilung über die Wirkung der Milch als Antidot gegen Bleivergiftungen gelangen lassen.

Unter den Arbeitern waren die verschiedensten Massregeln versucht worden, um gegen den schädlichen Einfluss des in der Atmosphäre vertheilten Bleioxydstaubes anzukämpfen, aber stets mit geringem Erfolge, so dass Fälle von Bleikolik nicht zu den Seltenheiten gehörten. Merkwürdiger Weise blieben zwei Arbeiter jeder Zeit von solchen Anfällen verschont, obschon sie lange Zeit in der Fabrik beschäftigt waren, und es zeigte sich, dass sie die Gewohnheit hatten, täglich eine Quantität Milch zu sich zu nehmen und besonders auch regelmässig dieses Getränk zu dem Imbiss, den sie in der Werkstätte einnahmen, zu geniessen. Hierdurch wurde der Fabrikbesitzer veranlasst, seine sämmtlichen Arbeiter zur gleichen Gewohnheit anzuhalten, und seitdem es jedem derselben möglich gemacht worden ist, täglich ein Liter Milch zu sich zu nehmen, ist — in einem Zeitraume von

Digitized by Google

18 Monaten — kein einziger Fall von Bleivergiftung mehr vorgekommen. (*Kölnische Zeitung vom 29. Juni 1870. 1 Blatt.*
Dr. *Löhr.*

Der unangenehme Geschmack des Bittersalzes

wird dadurch verdeckt, dass man die Lösung einige Minuten mit etwas Kaffee kochen lässt. Auch wird zu diesem Zwecke der Zusatz eines Süssholzinfusum's empfohlen. *Wp.*

Mandelöl oder andere fette Oele werden gebleicht

durch Schütteln mit einem gleichen Volumen in Wasser aufgelösten übermangansauren Kali (1 Gran in 20 Unzen Wasser). Man scheidet durch einen Scheidetrichter und wäscht mit Wasser. *Wp.*

Künstliche Manna

wurde neuerdings von Paris aus nach England importirt. Sie sieht äusserlich der besten Röhrenmanna ähnlich, ist aber heller und gleichförmiger von Farbe, fester, löst sich leichter und klarer in Wasser, giebt mit 4 Theilen rectificirten Weingeist einige Minuten gekocht einen Rückstand, der wie gereinigter Honig aussieht, während echte Manna eine feste Masse hinterlässt. Während letztere 70 % Mannit enthält, giebt jene nur 40 % desselben. *Wp.*

Ein sogenanntes Fluidextract aus Kürbissamen

wird als Bandwurmmittel empfohlen. *Wp.*

Cantharidsaures Kali als Vesicatorium.

Man stellt die Verbindung dar durch Auflösung von 2 Grm. Cantharidin in 150 Grm. Alkohol, Zusatz von 1,6 Aetzkali, in ein wenig Wasser gelöst, und Schütteln. Sie scheidet sich als weiche krystallinische Masse ab, von der man den Alkohol abpresst.

Digitized by Google

Zu einem blasenziehenden Zeuge eignet sich folgende Solution:

Leim	30 Thl.
Wasser	150 „
Alkohol	150 „
Cantharidsaur. Kali	6 „
Glycerin	q. s.

Sie wird mit einer Bürste gleichförmig über Guttaperchablätter gestrichen. *Wp.*

Leberthranrahm.

Man weicht eine Unze guten Traganth 24 Stunden in 16 Unzen kalten Wassers ein und mischt den Schleim zu gleichen Theilen mit Leberthran durch Schütteln. Die sehr beständige Emulsion kann man aromatisiren, indem man auf jede Unze eine Drachme Weingeist zusetzt, worin 1 Tropfen Citronöl, Bittermandelöl und Cassiaöl gelöst ist.

Wp.

Aether als Berauschungsmittel.

Im Norden von Irland hat dieser Gebrauch unter dem Volke seit einigen Jahren Platz gegriffen. Man benutzt dazu das wohlfeile Product aus sogenanntem methylirten Sprit. *Wp.*

Digitized by Google

III. Technologie, techn. Chemie, Agricultur und Agriculturchemie.

Künstliche Darstellung der Krappfarbstoffe.

In der Versamml. d. Vereins z. Beförd. d. Gewerbefleisses in Preussen hielt kürzl. Dr. Liebermann einen Vortrag über die Untersuchungen, welche zur Erforschung der chemischen Natur der Krappfarbstoffe angestellt worden sind, und in neuerer Zeit durch die den Herren Gräbe und Liebermann gelungene künstliche Darstellung des wichtigsten Farbstoffes dieser Gruppe einen Abschluss erhalten haben.

Der Vortragende zeigte in einem histor. Rückblick, wie man von der Feststellung der Farbenreaction zunächst durch die Arbeiten von Robiquet und Collin zu der Reindarstellung des Alizarin's gelangte. Die späteren Untersucher (Gaultier de Claubry, Persoz, Runge, Debus, Higgins, Schunk, Rochleder u. A.) beschäftigten sich mit der Auffindung verschiedener Farbstoffe im Krapp und deren Trennung von einander, gelangten aber zu verschiedenen Resultaten. Erst durch Rochleder's Entdeckung der im frischen Krapp enthaltenen Ruberythrinsäure (einer krystallisirten Verbindung des Alizarin's mit Zucker) und Schunks Entdeckung der Alizarinsäure wurden 2 theoretische Anhaltspunkte gefunden, die Licht in das Dunkel brachten. Nachdem Gerhardt gezeigt hatte, dass die Alizarinsäure identisch sei mit der Phtalsäure, einem Oxydationsproducte des Naphtalin's, wurde von Strecker und Wolf die Abstammung des Alizarin's aus dem Naphtalin angenommen und es begannen jetzt die Versuche, das Alizarin aus dem Naphtalin darzustellen, die jedoch, obwohl mit vielem Scharfsinn angestellt, sämmtl. scheiterten. Im Jahre 1868 wiesen endlich Gräbe und Liebermann (unter Benutzung der von Baeyer entdeckten Methode der Reduction organischer Verbindungen durch Zinkstaub) nach, dass die Muttersubstanz des Alizarin's nicht Naphtalin, sondern ein anderer schon früher aus dem Theer dargestell-

Digitized by Google

ter Kohlenwasserstoff, das Anthracen, sei. Aus der Bildung des Anthracen's bei der Reduction des Alizarin's, aus früheren Analysen des letzteren und einigen Betrachtungen über die Chinone ergab sich eine Formel für das Alizarin, nach welcher dasselbe Bioxyanthrachinon. Nach einer Revision der vorhandenen Arbeiten über das Anthracen und dessen Derivate und eigenen Untersuchungen gelang es den Herrn Dr. Gräbe und Liebermann, noch in demselben Jahre 1868 aus dem Anthracen Alizarin darzustellen und zwar in der Weise, dass sie das Anthrachinon (ein Oxydationsproduct des Anthracen's) mit 2 Molekülen Brom im verschlossenen Gefässe erhitzten und das erhaltene gelbe Krystallpulver mit Kali schmolzen. Es resultirte hierbei eine schöne blaue Lösung, aus der durch Säuren das Alizarin gefällt wurde.

Es ist dies der erste Fall der Darstellung eines im Pflanzenreiche vorkommenden Farbstoffes auf künstl. Wege, und es kam nur noch darauf an, die Darstellungsmethode für die technische Verwerthung der gewonnenen Resultate zu verbessern. In neuester Zeit ist es nun den Herren Gräbe und Liebermann in Gemeinschaft mit Dr. Caro gelungen, die früher angewandten Methoden durch 2 ähnliche zu ersetzen, bei denen statt des Brom's die billigere und leicht zu handhabende Schwefelsäure benutzt wird, so dass die Gewinnung des Alizarin's in jedem Maassstabe ermöglicht ist, wenn genügendes Rohmaterial (Anthracen) vorhanden ist. Schon jetzt werden viele Hundert Centner Anthracen dargestellt und es bedarf wohl nur noch einiger Uebung der Theerdestillateure, um diese Zahl auf viele Tausende von Centnern zu erhöhen. Nachdem der Vortragende weiter die Untersuchungen über das Purpurin und einige Versuche zu seiner künstl. Darstellung besprochen hatte, wies er schliesslich auf die Wichtigkeit hin, welche die künstl. Darst. des Alizarin's für die Technik sowohl, wie für den Ackerbau hat, da der Preis des Anthracen's und die niedrigen Herstellungskosten des Alizarin's] es wahrscheinlich erscheinen lassen, dass in wenigen Jahren der Krapp vollständig vom Markte verschunden sein und damit das Land, welches bisher zum Krappbau diente, seiner ursprüngl. Bestimmung, dem Getreidebau zurückgegeben werden wird. (*Industrieblätter 1870. Nr. 30, S. 239.*).

Aus der Abhandlung über Anthracen und Alizarin von C. Gräbe und C. Liebermann (*Annalen d. Chemie u. Pharmacie 1870, VII. Supplementband, S. 257—322.*)

Digitized by Google

mögen hier einige chemische Formeln für die besprochenen Verbindungen stehen, ($H = 1, C = 12$ $O = 16$).

$C^{14}H^{10}$ Anthracen;
$C^{14}H^{10}, H^2$ Anthracenbihydrür;
$C^{14}H^8Br^2$ Bibromanthracen;
$C^{14}H^8(O^2)''$ Anthrachinon;
$C^{14}H^7Br(O^2)''$ Bromanthrachinon;
$C^{14}H^6Br^2(O^2)''$ Bibromanthrachinon;
$C^{14}H^6(OH)^2(O^2)''$ Alizarin;
$C^{14}H^5(OH)^3(O^2)''$ Purpurin;
$C^{14}H^4(NO)^2(OH)^3(O^2)''$ Nitropurpurin (Strecker);
$C^{14}H^4(OH)^4(O^2)''$ Pseudopurpurin;
$C^{14}H^2(NO^2)^4(OH)^2(O^2)''$ Chrysaminsäure;
$C^{14}H^2(NO^2)^4(NH^2)(OH)(O^2)''$ Chrysamidsäure;
$C^{14}H^2(NO^2)^3(NH^2)(OH)^2(O^2)''$ Hydrochrysamid.

H. L.

Künstliche Krappfarbstoffe.

Gräbe und Liebermann stellten das Alizarin, den wichtigsten Farbstoff der Krappwurzel, künstlich dar. Diese wichtige Erfindung ist nach Dr. M. Reimann bereits überflügelt worden, indem die berühmte Anilinfabrik von Meister, Lucius & Comp., in Höchst bei Frankfurt am Main seit einiger Zeit unter dem Namen Alizapurin einen neuen Farbstoff in den Handel bringt, welcher sich zwar von den Krappfarbstoffen unterscheidet, jedoch — und dieses ist die Hauptsache — Farben liefert, welche an Schönheit und Feuer die sonst hergestellten Krappfarben weit hinter sich lassen und auch die mit dem Gräbe'schen Alizarin erzeugten Farben übertreffen. Camille Köchlin bezeichnet das Alizapurin als den „Krapp der Zukunft." Ueber die Darstellung und chemische Zusammensetzung des Alizapurin's ist zur Zeit noch nichts bekannt geworden. (*Leipzig. illustrirte Zeitung. Januar 1870.*).

R.

Um farblosen Hölzern das Ansehen von Palisander- oder Wallnuss-Holz zu geben,

überstreicht man sie mit einer warmen concentrirten Lösung von übermangansaurem Kali, wäscht mit Wasser und überzieht nach dem Trocknen mit Firniss.

Wp.

Digitized by Google

Fenster- oder Glaserkitt

von vorzüglicher Schönheit und Dauerhaftigkeit erhält man nach Rubau, indem man 7 Th. Leinöl 2 bis 3 Stunden lang mit 4 Thl. gemahlener Umbra kocht, der heissen Masse 4 Thl. gelbes Wachs zumischt, die Mischung vom Feuer nimmt und noch warm mit $5\frac{1}{2}$ Th. fein geschlämmter Kreide und 11 Thl. gemahlenem Bleiweiss zusammenknetet. (*L. J. Z. Januar 1870.*). *R.*

Eisen- und Steinkitt

besteht aus einem Brei von Glycerin und Bleiglätte. Er erhärtet sehr rasch. Die Bleiglätte darf nicht zu trocken sein. *Wp.*

Verfälschung des Knochenmehls mit Mehl von Austernschalen.

Die Bautzener Nachrichten theilen mit, dass jetzt Austernschalen lowryweise aus Berlin nach der Oberlausitz geschafft werden, um daselbst zur Verfälschung des Knochenmehles zu dienen. Heiden in Pommritz hat die Austernschalen analysirt und gefunden, dass dieselben nur 0,32 % Stickstoff enthalten und dass der Kalk in ihnen (55,28 % CaO) nicht als Aetzkalk, sondern grösstentheils als kohlensaurer Kalk vorhanden ist, der weit weniger kräftig auf den Boden einwirkt als Aetzkalk. Heiden giebt den Dungwerth der Austernschalen p. Centner auf 8 Sgr. an. (*Blätter von der Saale, 13. Februar 1870.*). *H. L.*

Guano von Tennessee.

Im Laokoutberge, im Staate Tennessee, sind neuerdings 11 Höhlen bekannt geworden, die seit undenklichen Zeiten von unzähligen Fledermäusen bewohnt werden. Diese liefern eine beträchtliche Menge Guano, der an Ammoniakgehalt den besten peruanischen weit übertreffen soll. (*Globus, November 1869.*). *R.*

Digitized by Google

Vertilgung der Kleeseide (Cuscuta europaea).

Die mit diesem verderblichen Feinde des Kleebau's besetzten Stellen werden beim Mähen der Luzerne oder sobald sie sonst wie bemerkt werden, genau bezeichnet. Sofort geht ein Mann mit einer eisernen Schaufel, die dazu besonders an der Stossfläche geschärft wird, herum und stösst die Seide sammt Luzerne so seicht vom Boden ab, dass eine ganz dünne Schicht Boden mit abgestossen wird. Alles zusammen kommt auf Häufchen. Sodann fährt ein Wagen, der in den Brettern gut schliesst, auf dem ganzen Felde umher, auf den diese Häufchen vorsichtig aufgeladen und vom Felde abgefahren werden. Vorausgesetzt, dass auf den betreffenden Stellen keine Spur einer Seidenranke mehr übrig geblieben, ist die Kleeseide vertilgt. Dagegen schlagen die Luzernestöcke nach einiger Zeit, wenn Regen kommt, bald wieder aus und man hat hinterher keine leeren Stellen im Felde. (*Zeitschr. d. landwirthsch. Centralvereins d. Prov. Sachsen, red. v. Dr. Stadelmann 1870. Nr. 1, S. 24.*). *H. L.*

Die Maikäfer und Engerlinge

haben nur Werth als Dünger, denn die Eier von Hühnern, die man mit Maikäfern füttert, erhalten einen widerlichen Geschmack, der sich den ganzen Sommer nicht verliert, selbst wenn die Käfer- oder Engerlingsfütterung aufgehört hat. Den Düngerwerth bezeichnen folgende Analysen:

	Engerlinge.		Käfer.	
	Ungetrocknet.	Getrocknet.	Ungetrocknet.	Getrocknet.
Wasser	86,130	0	71,100	0
Stickstoff	1,099	7,920	3,490	12,070
Fette	1,570	11,387	1,734	6,000
Phosphorsäure	0,200	1,465	0,385	1,238
Erdige Theile	1,400	10,100	1,350	4,671

Ungetrocknet und nach ihren Stickstoffbestandtheilen geschätzt, würden die Engerlinge den $2\frac{1}{2}$ fachen, die Käfer den 4 fachen Werth des Stalldüngers und den $2\frac{1}{2}$ fachen der gewöhnlichen Poudrette darstellen. (*Ausland*). *R.*

Digitized by Google

C. Literatur und Kritik.

Verhandlungen des naturhistorischen Vereins der preussischen Rheinlande und Westphalens. Herausgegeben von Dr. C. J. Andrä, Sekr. des Vereins. Jahrgang XXV. 3. Folge. 5. Jahrg. 1868. 1. Abtheilung. Bonn in Commission bei Max Cohen.

Correspondenzblatt Nr. 1. Verzeichniss der Mitglieder etc. Seite 45—47. Neue Erfahrungen im Gebiete der electrischen Lichterscheinungen von H. Geissler.

Herr Geissler legte mehre evacuirte Röhren vor, welche durch Reiben sehr auffallend leuchteten. Dieselben sind so eingerichtet, dass im Innern einer weiten Glasröhre eine kleinere Röhren spiralförmig gebogen und an der weiten Röhre angeschmolzen ist. Die inwendige Röhre ist evacuirt, während die Zwischenräume von der Spirale zur äusseren Röhre nicht evacuirt sind. Werden diese Röhren der Länge nach gerieben, so wird die ganze Spirale leuchtend, und je nach der kleineren Menge Gas, welches noch in der inneren Röhre enthalten ist, erscheint auch die Färbung des Lichtes, so dass der Stickstoff mit dunkelrothem, Wasserstoff mit blassrothem und Kohlensäure mit weisslichem Lichte die Röhren leuchtend macht. Als Reibzeug können alle Stoffe angewendet, welche gewöhnlich gebraucht werden, um durch Reibung Electricität zu erzeugen z. B. Seide, Wolle, Leder mit Amalgam, besonders aber Katzenfell, aber ganz besonders leuchten diese Röhren, wenn man einen Streifen der schwarzen hornisirten Kautschuk- oder Kammmasse anwendet, wie man sie bei der Holz'schen Electrisirmaschine gebraucht.

Verhandlungen.

Pag. 1—62. Beobachtungen an westphälischen Orchideen und Arten-Werth. Von Hermann Müller in Lippstadt. Mit Tafel I. u. II.

Angeregt durch das Darwin'sche Werk über die Befruchtung der Orchideen durch Insecten, berichtet der mit dem Gegenstand vertraute Verfasser in einer interessanten, wissenschaftlich eingehenden und anziehenden Abhandlung über seine Beobachtungen.

1) Ueber die Befruchtung von Cypripedium Calceolus L. (Frauenschuh) in der freien Natur, durch Andrena tibialis Krby und A. fulvicrus Krby, einer Bienenart die kleiner als die gewöhnliche Biene ist.

2) Ueber Epipactis viridiflora Reichb. und E. microphylla Sw.

a) Ueber die Blütheneinrichtung und Befruchtungsweise dieser beiden Formenkreise.

b) Ueber den verwandtschaftlichen Zusammenhang von E. rubiginosa, E. viridiflora und E. microphylla mit E. latifolia etc. und über die Unhaltbarkeit der Linné'schen Vorstellung von der selbstständigen Erschaffung der Arten und der Unveränderlichkeit ihrer Merkmale.

3) Ueber die Unterschiede von Platanthera bifolia, chlorantha und solstitialis etc.

Digitized by Google

4) Bericht über die Befruchtung westphälischer Orchideenarten mit eigenem Pollen und mit Pollen anderer Arten; mit ausführlichen Tabellen, welche die Resultate der Bastardirungs- und Selbstbefruchtungsversuche an westphälischen Orchideen des Verfassers darstellen.

Von dieser lehrreichen Arbeit, von der hier nur einige Hauptmomente angegeben werden konnten, sagt der Verfasser, dass seine Beobachtungen, in sofern sie überhaupt schon ein bestimmendes Resultat abgeben können, lediglich als weitere Bestätigung von Darwin's Gesetzen gelten.

Pag. 63—133. Begründung von fünf geognostischen Abtheilungen in den Steinkohlen-führenden Schichten des Saar- und Rheingebirges. Von Ch. Ernst Weiss in Saarbrücken.

Inhalt.

1) Characteristik der fünf Zonen, deren Verbreitung und Gümbels Theilung der Schichten.

2) Die fossile Flora. Pag. 72.

3) Uebersicht der fossilen Pflanzen und ihre Fundorte.

4) Tabelle der vertikalen Verbreitung der Pflanzen.

5) Schlüsse hieraus. Arithmetische Gesetze. Pag. 102. Characteristik der 4 einzelnen Floren und Vegetationsbilder. Verwandtschaft der vier Glieder und Entwickelung der Arten. Pag. 115.

6) Practische Anwendung der gefundenen Thatsachen auf die Unterscheidung der Zonen in der Natur pag. 119. Vergleichung der Steinkohlenformation im Saar- und Rheingebirge und in Sachsen. Vergleich des Verfassers, das Unter- und Mittel-Rothliegende mit den Eintheilungen des Rothliegenden anderer Autoren (in Deutschland Beyrich, Naumann, Geinitz) pag. 127.

7) Oberrothliegendes und Uebergang in bunten Sandstein, pag. 128. Rothliegende und Zechstein-Flora; mittlere Stellung des russischen Kupfersandsteins und Andeutungen von Weiterentwickelungen der Flora des Rothliegenden.

8) Recapitulation der Hauptgesetze etc. pag. 132.

Pag. 135—192. Synopsis der Familien, der Gattungen und Arten der Ichneumonen (Pharaonsratten) von Prof. Dr. Förster in Aachen.

Dieser Entwurf, sagt der Verf., ist nur eine kurze, aber vollständige Uebersicht meiner Arbeiten über die Ichneumonen, deren weitere Ausführung ich in einem besondern Werke herauszugeben beabsichtige.

Sitzungsberichte der Niederrheinischen Gesellschaft für Natur und Heilkunde in Bonn.

Physikalische Section im November 1867.

Pag. 10. Prof. Dr. Hanstein sprach über Absonderungen von Schleim und Harz, besonders der Laubknospen verschiedener Pflanzenarten etc.

Pag. 11. Professor vom Rath machte einige mineralogische Mittheilungen, namentlich über das Vorkommen des rothen Olivin in einem Sanidin-Auswürfling vom Laacher-See und über Kalkspathkrystalle aus Melaphyr-Drusen von Jerott bei Kronweiler a/Nahe etc.

Pag. 12. Dr. Schlüter sprach über die neueren geologischen Forschungen im Orient und ging näher auf das eben erschienene Werk von Fraas: Aus dem Orient geologische Beobachtungen am Nil, auf der Sinai-Halbinsel und in Syrien etc.

Pag. 12. Prof. Landolt nahm Veranlassung auf eine von ihm an den M.-Rath. Dr. Mohr gerichtete Interpellation zurückzukommen, welche derselbe, nach Bericht der Sitzung vom Juli als zu seinen Gunsten erledigt betrachtete. Herr M.-Rath Dr. Mohr hatte den Satz aufgestellt, dass wenn ein Körper mit starker Lichtentwickelung verbrenne,

Digitized by Google

das Oxydationsproduct immer schwerer flüchtig sein solle, als die ursprünliche Substanz und er führte hiefür als Beispiel Zinkoxyd, Magnesia und Phosphorsäure an. Auf die Einwendung dass bei Arsen und Antimon, welche in Sauerstoff ebenfalls unter lebhaftem Auftreten von Licht verbrennen, die umgekehrte Erscheinung sich zeigte, indem die arsenige Säure und das Antimonoxyd leichter flüchtig sind, als die reinen Elemente, erwiederte M.-Rath Dr. Mohr, dass diese Beispiele, so wie einige weiter ausgeführte nicht zutreffend seien, weil der Sauerstoff in der arsenigen und antimonigen Säure seine Gasform ganz verloren, in der Kohlensäure und schwefeligen Säure u. s. w. seinen permanent gasförmigen Zustand eingebüsst habe und ein compressibles Gas geworden sei, wovon die entwickelte Wärme herrühre etc. Diesen Einwendungen stellte nun Prof. Landolt die einfache Frage entgegen, ob denn im Zinkoxyd, der Magnesia und der Phosphorsäure der Sauerstoff nicht ebenfalls seinen gasförmigen Zustand verloren habe. Da dieses der Fall ist, so war demnach die Erwiderung des Herrn M.-Rath Dr. Mohr, und nicht die des Herrn Prof. Landolt, unzutreffend.

Medicinische Section. 13. November 1867.

Pag. 13. Dr. Binz theilt die Resultate seiner neueren Untersuchungen über das Wesen der Chinin-Wirkung mit. Im Anschluss an die früher schon festgestellte Thatsache, dass Chinin ein specifisches Gift für die Protoplasmabewegungen der niederen Organismen und dadurch auch für Fäulnissvorgänge ist, wurden auch die amöboiden Bewegungen der farblosen Blutzellen unter seinen Einfluss gesetzt. Es ergab sich dabei, dass für die motorischen Lebensäusserungen dieser Elemente ungefähr dieselben Gesetze in Bezug auf Chinin gelten wie für Colpoden, Paramecien und Amöben u. s. w.

Physikalische Section. Sitzung vom 10. Jan. 1868.

Pag. 25. M.-Rath Dr. Mohr legte sein neues Werk: Mechanische Theorie der chemischen Affinität und neueren Chemie vor.

Derselbe widerlegte ferner die Ansicht, dass man die stenglige Absonderung der Braunkohlen auf dem Meisner, Habichtswald und Hirschberg in Kurhessen als einen Beweis der feurigen Einwirkung des Basaltes auf diese Brennstoffe ansehen dürfe. Analysen von Kühnert hätten nemlich ergeben, dass sämmtliche Kohlen, die bei 100 C. getrocknet waren, kein Wasser mehr enthielten. Der stengelige Anthracit vom Meisner aber enthielt noch 10 bis 11 pC. Bestandtheile des Wassers, die übrigen Glanz- und Pechkohlen aber 29 bis 30 pC. flüchtige Stoffe, und nach seiner Ansicht könne ein Körper, der noch Wasser im unverbundenen Zustande enthalte, niemals glühend gewesen sein. Daher auch dies Argument des Plutonismus zusammen falle.

Physikalisch-medicinische Sitzung. Jan. 1868.

Pag. 32. Prof. Wüllner theilte die Resultate einer Untersuchung über die Spectra einiger Elemente mit, welche er gemeinschaftlich mit Herrn Dr. Bettendorf unternommen hatte. Es hatte sich dabei herausgestellt, dass je nach der Dichtigkeit der in Geisslerische Röhren eingeschlossenen Gase das Licht, welches dieselben aussenden, wenn man den Inductionsstrom durch sie hindurchgehen lässt, ganz verschieden sein kann. So hatten sich für den Wasserstoff drei Spectra gezeigt, eben so auch für den Sauerstoff, welche der Vortragende beschreibt und deren Zeichnungen er vorzeigte. Der Redner will später an einer anderen Stelle darüber ausführlicher berichten.

Digitized by Google

Pag. 32. 33. Dr. Marquart sprach über die jetzt medicinisch gebräuchlichen Eisenpräparate und hob hervor, dass es ihm scheine, als sei das Eisen als Arzneimittel ebenso unentbehrlich, als überhaupt das Eisen auch das unentbehrlichste Metall für die menschliche Gesellschaft sei. Redner suchte dies geschichtlich nachzuweisen, indem sich die Anwendung der Eisenpräparate bis ins achte Jahrhundert unserer Zeitrechnung nachweisen lasse und die Chemie immer mehr gestrebt habe, dieselben verdaulicher und angenehmer schmeckend darzustellen. Dr. Marquart belegte seine Behauptung durch eine Reihe von Arzneipräparaten, welche theils die Urzeit der Benutzung des Eisens als Arzneimittel und theils die neueste Zeit vertraten. Redner machte namentlich auf das in neuester Zeit in Anwendung gekommene flüssige Eisenoxyd aufmerksam, welches alle Vorzüge eines pharmaceutischen Eisenpräparat's besitze und schon von Graham in seiner Abhandlung über die Analyse von Flüssigkeiten durch Diffusion erwähnt wird, (Liebig's Annalen, Band 121), wo auch seine Darstellung beschrieben worden sei. Der Vortragende macht darauf aufmerksam, wie dieses flüssige Eisenoxyd eigentlich ein sehr basisches Chlorid sei und die merkwürdige Eigenschaft besitze, in einer verdünnten Lösung, durch salpetersaures Silberoxyd auch nicht nach längerer Zeit getrübt zu werden. Wenn aber diese Mischung mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt und zum Kochen erhitzt wird, so löst sich das anfänglich niedergeschlagene Eisenoxyd wieder auf und es zeigt sich der bekannte Niederschlag von weissem Chlorsilber. Die Bestimmung der Quantität des Chlor's und ob das Präparat eine constante Verbindung zwischen Eisenchlorid und Eisenoxyd sei, muss nach dem Redner eine nähere Untersuchung lehren.

Verhandlungen des naturhistorischen Vereins. Jahrgang XXV. 1868. 2. Hälfte.

Pag. 224—231. Dr. Wilh. Velten. Mittheilungen über den Vulkan bei Bertenau an dem Wiedbache. Hierzu die Tafel III.

Pag. 232—38. Erläuternde Bemerkungen zu dem vorstehenden Aufsatze über den Vulkan bei Bertenau von Herrn Wirkl. Geh.-Rath von Dechen und E. Weiss.

Pag. 239—298. findet sich eine ausführliche, geognostische Beschreibung des Spiemont bei St. Wendel im Reg.-Bez. Trier. Ein Beitrag zur Kenntniss des Ueberkohlengebirges und des Melaphyr's. Von Dr. Bernhard Kosmann. Hierzu Tafel IV. und V.

Pag. 299—316. Mineralogisch-geognostische Mittheilungen aus der Weltindustrieausstellung zu Paris im Jahre 1867. Von Dr. J. C. Andrä.

Ein dreizehntägiger Aufenthalt zu Paris war hauptsächlich einer Einsicht in die mineralogisch-geognostischen Sammlungen gewidmet. „Die Fülle auf diesem speciellen Felde, sagt der Verfasser, war aber auch eine überwältigende, dass ich nur das, was mir das meiste Interesse bot, einer näheren Betrachtung, soweit es unter Glas und Rahmen möglich war, unterzogen habe, die aussereuropäischen Länder fesselten vor Allem durch ihren Mineralreichthum, besonders erwähnte Dr. Andrä einer Gruppe prachtvoller, grüner Smaragden, welche aus den Gruben von Muso in Neu-Granada an der Ostseite der Anden stammten und welche die Gesellschaft Lehmann & Comp. zu Paris an dem Haupteingange des französischen Bezirks aufgestellt hatte und die lebhaft in die Mährchen versetzte, wo oft so verschwenderisch der kostbarsten Edelsteine gedacht wird. Die verschiedenen Länder waren wie folgt zusammengestellt.

1) Die Vereinigten Staaten von Nord-Amerika. 2) Pennsylvanien u. Californien. 3) Brasilien. 4) Chili. 5) Argentinische Republik. 6) Republik Uraguay.

Digitized by Google

7) Colonien, welche zu Grossbritanien gehören: Neuschottland, Queensland, Victoria und Süd-Australien. 8) England. 9) Schweden und Norwegen. Dänemark. 10) Russland. 11) Türkei. 12) Italien. 13) Spanien und Portugal etc.

Von den deutschen Ländern waren vertreten:

14) Oesterreich. 15) Würtemberg etc.

16) auf die Bergwerksproducte des preussischen Staats, welche uns wohl am meisten interessiren können, will ich etwas näher eingehen. Wie Herr Dr. Andrä bemerkt, waren sie in einem etwas beschränkten Raum untergebracht, gewährten aber doch einen glänzenden Beweis von dem Reichthum des Landes an namentlich industriell und für häusliche Bedürfnisse verwendbaren Mineralien, so wie von der Betriebsamkeit, mit der diese Schätze zu Tage gefördert und nutzbar gemacht werden.

Im Haupteingange der preussischen Abtheilung hatte man den in diesem Gebiete begründeten Nationalreichthum und dessen Wachsthum seit 1835 anschaulich dadurch versinnlicht, dass vier übereinandergestellte, von oben nach unten an Grösse zunehmende Messingwürfel den aus den Bergproducten gewonnenen Goldwerth für die nachstehenden Zeiträume repräsentirten. Der oberste kleinste entsprach für die Jahre von 1835—1844 einem Gewinn von 6,900,000 Thaler, der folgende für 1845—1854, 12,450,000 Thaler, der dritte für 1855—1864, 30,000,000 Thaler und der unterste für 1865, 48,200,000 Thaler. An den Flächen dieser Würfel zeigte sich noch der auf die einzelnen Producte fallende Goldwerth durch Linien abgegrenzt. Den seitliche Eingang zum Ausstellungsraume an Gruppen von grösseren oder kleineren Kunstgegenständen aus der königlichen Eisengiesserei zu Berlin vorbeischreitend, stand man sofort vor einer Grotte aus behauenen Stassfurter Steinsalzwürfeln, wo sich auch unter Glasglocken Stücke der mit einbrechenden geschätzten Mineralien, Stassfurtit, Carnallit, Kainit, Kieserit u. s. w. eingereihet fanden.

Das Verhältniss der Steinkohlenproduction in den einzelnen Landestheilen für das Jahr 1865 hatte man durch übereinandergesetzte Würfel dieses Brennstoffes dargestellt, so zwar dass der Grösste und der zu unterst lag auf Westphalen kam, worauf der von Schlesien, dann die von Saarbrücken, Waldenburg und Aachen folgten.

Sehr lehrreich war eine von Professor Göppert, in Breslau ausgestellte umfangreiche Sammlung von Steinkohlen zur Erläuterung ihrer Structur, woraus die Abstammung von Landpflanzen, namentlich von Sigillarien, Lepidodendren u. a. auf das deutlichste hervorging In grosser Masse waren dann noch aus den verschiedenen Landestheilen die dort vorkommenden Mineralien, Eisen-, Kupfer- und Bleierze, Braunsteine, Zinkerze, verschiedene Marmorsorten etc. aufgehäuft.

Pag. 317—333. folgen sehr interessante Abhandlungen über zwei ausserordentliche Sitzungen der französischen geologischen Gesellschaft. Von Herrn von den Binkhorst. Mit Tafel VI. Fig. 1.

Pag. 335. Beschreibung einer neuen Species Myriopode aus der Steinkohlenformation, Julus Brassii, Dr. Dohrn, welche der Autor der Güte des Herrn Dr. Jordan in Saarbrücken und Herr Dr. Weiss in Bonn verdankt. Hierzu Tafel VI. Fig. 2.

Correspondenzblatt. Nr. 2.

Pag. 49—52. Bericht über die XXV. General-Versammlung in Bonn 1868.

Der Herr Vereinspräsident Wirkl. G.-Rath von Dechen eröffnete die Sitzung. Herr Oberbürgermeister von Bonn begrüsste nun die Ver-

Digitized by Google

sammlung in Hinblick auf das 25jährige Bestehen des naturhistorischen Vereins, hob besonders hervor, dass im Jahre 1843 in der alten Kaiserstadt Aachen 31 gleichgesinnte Männer den naturhistorischen Verein für die preussischen Rheinlande gründeten und heute erstreckt sich dieser Verein mit 1600 Mitgliedern auch über unsere Nachbarprovinz Westphalen. Hieran knüpfte nun Herr Oberberghauptmann Nöggerath Worte des Dankes für die bisherige Thätigkeit des Vorstandes und nachdem derselbe besonders die grossen Verdienste des Herrn Präsidenten von Dechen um das Gedeihen des Vereins hervorgehoben, gab die Versammlung auf Anregung des Redners, dem Genannten ihre volle Zustimmung durch ein dreimaliges Hoch zu erkennen! Dann übergab Herr Dr. Marquart als freundliches Festgeschenk dem Vereine ein Album mit den Photographien derjenigen Mitglieder, welche an der Stiftung im Jahre 1843 in Aachen Theil genommen haben.

Pag. 52 eröffnete Herr Prof. Troschel die Reihe der Vorträge, er erläuterte die Bedeutung und Unterschiede der in der Zoologie eingeführten Bezeichungen Gynaecogenesis, Parthenogenesis und Paedogenesis und schloss sich dabei der Auffassung K. von Bär's an etc.

Pag. 53—56. Herr Prof. Schaffhausen über die Organisation der Infusorien, die zuerst von Leuwenhöck in einem Tropfen alten Regenwassers aufgefunden wurden, als er im Jahr 1635 die Atome des Decartes suchte u. s. w.

Pag. 57. Herr Dr. Preyer theilte ein neues Verfahren zur Mischung homogener Farben mit, welches sowohl zur Herstellung gesättigter Mischfarben, als zur Auffindung der Complemente einfacher Farben dient. Jeder Bunsen-Kirchhoff'sche Spectral-Apparat kann ohne Schwierigkeit zu diesem Behufe umgeändert werden, indem man statt der auf Glas photographirten Scala einen Spalt (Gravesande'sche Schneide) an das Ende des dritten Tubus befestigt und die dem Fernrohr zugewandte Fläche des Prima's als Spiegel benutzend, das Bild dieses Spaltes genau mit dem Bilde des andern Spaltes zusammenfallen lässt, so dass beide gleichzeitig an demselben Orte in das Auge gelangen u. s. w.

Pag. 58—60. Herr Dr. Bach aus Boppard hielt einen eingehenden Vortrag über die Kirschfliege (Spilographa Cerasi Löw. Ortalis cerasi L. Tripeta signata Meig.) u. s. w.

Pag. 60—61. Herr. Dr. Thomé aus Köln sprach über verschiedene Versuche, die in der Imprägnir-Anstalt der rheinischen Eisenbahngesellschaft zu Nippe bei Köln ausgeführt worden waren etc.

Pag 70—73. Herr M. Assessor Dr. Wilms aus Münster machte Mittheilung über zwei neue, hybride Formen der Gattung Orchis, nemlich über O. purpurea X maculata Wilms und O. purpurea X latifolia Wilms und diagnosirte diese ausführlich etc.

Pag. 73—80. Herr Dr. Kosmann sprach über das Vorkommen und die Ausbildung des Phosphorit's der reichhaltigen Lagerstätten in Nassau in einem eingehenden längeren Vortrag etc.

Pag. 80—82 machte Dr. Fr. Wilms Mittheilungen über eine neue hybride Orchidee: Gymnadenia Anacamptis Wilms und beschrieb dieselbe ausführlich etc.

Sitzungsbericht der niederrheinischen Gesellschaft in Bonn.

Physikalische Section. 3. März 1868.

Pag. 33. M.-Rath Dr. Mohr: Erwiderung auf die Auslassungen des Prof. Wüllner zu Gunsten des Joule'schen Gesetzes in der Sitzung von 10. Januar 1868.

Digitized by Google

Pag. 36. Prof. Wüllner erwiderte auf diese Mittheilung des M.-Rath Dr. Mohr, dass er auf das Gesagte in der Januar-Sitzung verweise und er es auch nicht für nothwendig halte nochmal auf die Sache einzugehen, da Dr. Mohr kein neues Argument für seine Ansicht gebracht habe etc.

Physikalische und Medicinische Section. 8. April.

Pag. 48—50. Dr. W. Preyer sprach über die Grenzen des Empfindungsvermögens und des Willens, worüber der Vortragende im Jahr 1868 bei Marcus in Bonn, eine den Gegenstand ausführlicher behandelte Schrift herausgegeben hat etc.

7. Juni 1868.

P. 54—56. Prof. Wüllner sprach über die Darstellung eines künstlichen Spectrum's mit einer Frauenhofer'schen Linie. Nach der von Kirchhoff gegebenen Erklärung der Frauenhofer'schen Linie entsteht dieselbe dadurch, dass das von dem festen Sonnenkern ausgesandte Licht bestimmter Wellenlänge in der glühenden den Sonnenkern umgebenden Atmosphäre absorbirt wird. Würde die Sonnenatmosphäre allein uns Licht zusenden, so würde diese Linie, vorausgesetzt, dass die Intensität des von der Atmosphäre ausgehenden Lichtes gross genug sei, uns hell auf dunkelem Grunde erscheinen müssen. Der Redner theilt noch mehre sehr interessante Versuche mit, indem er an einer irdischen Lichtquelle die Erscheinungen ebenso zeigt, wie sie Kirchhoff aus der Absorption in Flammen für die Sonne gefolgert hat u. s. w.

P. 56—58. Dr. A. von Lasaulx sprach über das grossartige vulkanische Gebiet von Central-Frankreich, (die Départements Puy de Dome, Cantal, Haute Loire, Ardéche), sie sind ebenfalls reich an verschiedenartigen Seen und kesselförmigen Wasserbecken wie unsere Eifel, die ebenso in ursachlichem Zusammenhange mit vulkanischen Erscheinungen stehen. Nach dem Vortragenden lassen sich in Central-Frankreich diese Seen (Maare) etc. nach der Entstehungsweise in vier verschiedene Klassen unterscheiden u. s. w.

Pag. 58—61. Wirkl. Geh.-Rath von Dechen berichtet über das Werk des Professors Dr. O. Fraas: Aus dem Orient. Geologische Beobachtungen am Nil, auf der Sinai-Halbinsel und in Syrien etc.

Als besonders wichtig wurden von dem Redner aus dem sehr interessanten, mit gediegenster Sachkenntniss verfassten Buche hervorgehoben: die Kreideformation Palästina's erläutert durch das Profil von Jaffa über Ajalon, die Ebene Saron, Jerusalem, durch das Kidronthal bis zum Todten Meere: Ras el Feskah u. s. w. besprochen.

Physikalische Section vom 6. November.

Pag. 80. Wirkl. Geh.-Rath von Dechen zeigte ein Stück Granit vor, welches hauptsächlich aus fleischrothem Orthoklas, Quarz und schwarzem Glimmer besteht, in dem jedoch Professor G. vom Rath auch etwas Oligoklas von gelblicher Farbe aufgefunden hat. Dasselbe rührt von einem erratischen Blocke her, welcher unter dem Namen des Holtwicker Eies bekannt ist und nördlich von dem Dorfe Holtwick nahe östlich der Strasse von Cösfeld nach Ahaus im freien Felde liegt, ungefähr 6 Fuss aus dem Boden hervorragt und mehr als 9 Fuss in den Boden eingesenkt ist. Nach muthmasslicher Schätzung soll dieser Block ein Gewicht von 300 Centnern repräsentiren.

Pag. 89. Dr. Greef zeigte einige lebende Seesterne vor und erläuterte mit einigen Worten den Bau und die Eigenthümlichkeiten dieser Thiere, namentlich diejenigen Erscheinungen, welche besonders an den lebenden Thieren deutlich wahrgenommen werden etc.

Digitized by Google

Derselbe Redner theilte noch einige Beobachtungen über die Fortpflanzungen von Infusorien mit, welche zunächst die Vorticellen oder Glockenthierchen betrafen; sie sind hauptsächlich an den in der Nordsee vorkommenden Repräsentanten dieser sehr zierlichen Infusorienfamilie angestellt, wobei auch die Süsswasserformen ebenfalls berücksichtig wurden etc.

Physikalische u. Medicinische Section; vom. 3. Novemb. 1868.

P. 96. Dr. Marquart sprach über die geringe Schwierigkeit, die Milch zu verfälschen, und zeigte einen von Dr. Alfred Vogel in München construirten, auf einfache Versuche gegründeten, optischen Milchprober vor, welcher leicht zu handhaben ist und in wenigen Minuten ein Resultat giebt, gegründet auf die Milchkügelchen, welche die Milch undurchsichtig machen und deren Menge die Güte der Milch bestimmt etc

Pag. 97—101. Prof. Freytag gab Mittheilungen seiner Beobachtungen und Untersuchungen über die Einwirkung der Hüttendämpfe auf die Vegetation auf benachbarte Grundstücke etc. Dr. *Löhr.*

Anzeigen.

Verlag von **Friedrich Vieweg und Sohn** in **Braunschweig.**
(Zu beziehen durch jede Buchhandlung.)

Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse

oder die Lehre von den Operationen, von den Reagentien und von dem Verhalten der bekannteren Körper zu Reagentien, sowie systematisches Verfahren zur Auffindung der in der Pharmacie, den Künsten, Gewerben und der Landwirthschaft häufiger vorkommenden Körper in einfachen und zusammengesetzten Verbindungen. Für Anfänger und Geübtere

bearbeitet von

Dr. C. Remigius Fresenius,

Geh. Hofrathe, Director des chemischen Laboratoriums zu Wiesbaden und Profess. der Chemie, Physik und Technologie am landwirthschaftlichen Institute daselbst.

Mit einem Vorwort von Justus von Liebig.

Dreizehnte neu bearbeitete und vermehrte Auflage.

Mit in den Text eingedruckt. Holzstichen und einer farbigen Spectraltafel.
gr. 8. Fein Velinpapier. geh. Preis 2 Thlr. 20 Sgr.

Für Chemiker.

Eine amerikanische Firma sucht eine gute Vorschrift zur technischen Bereitung von feinstem Carmin und Chromroth gegen hohe Bezahlung zu erwerben. Die Vermittelung des Geschäfts übernimmt Herr stud. chem. J. Alsberg in Arolsen (Fürstenthum Waldeck), an den man sich umgehend zu wenden bittet.

Halle, Buchdruckerei des Waisenhauses.

Digitized by Google

ARCHIV DER PHARMACIE.

CXCIII. Bandes drittes Heft.

A. Originalmittheilungen.

I. Chemie und Pharmacie.

Ueber quantitative Analyse der unlöslichen Jodide.

Von Ed. Meusel.*)

Zerlegungen, welche für die Analyse der löslichen Jodide in Anwendung kommen, können nur in besonderen Fällen zur Bestimmung der unlöslichen Jodverbindungen benutzt werden.

So kann man nach Carius das Jod des Quecksilberjodids durch Umsetzung mit Silbernitrat ziemlich genau bestimmen, aber dasselbe Verfahren führt nicht zum Ziel beim Bleijodid oder bei Kupferjodür. Letzteres fällt nemlich gleichzeitig Silber, was nach meinen Versuchen nicht mit quantitativer Schärfe entzogen werden kann. (Wendet man dabei verdünnte, warme Salpetersäure an, so erleiden Theile des Jodsilbers Zersetzung und immer bleiben noch Spuren metallischen Silbers zurück.)

Auch Eisenchlorid kann nicht direct für die Analyse der unlöslichen Jodide Anwendung finden,**) und ähnlichen Schwierigkeiten, wie sie die Bestimmung des Jods bietet, begegnet man bei der Ausscheidung der Metalle.

Ich bringe nun eine Methode in Vorschlag, die, einfach in der Ausführung, präcise Resultate giebt. Sie gestattet

*) Als Separatabdruck aus Fresenius' Zeitschrift. IX. Jahrgang. 2. Heft vom Hrn. Verfasser erhalten. *H. L.*

**) Beim Quecksilberjodid z. B. wird dadurch nur die grössere Hälfte des Jods in Freiheit gesetzt.

selbst Gemische unlöslicher Jodide zu analysiren und in derselben Menge Substanz Metall und Jod quantitativ zu trennen.

Das Verfahren gründet sich auf die Löslichkeit des Quecksilber-, Blei- und Silber-Jodids, wie des Kupferjodürs in unterschwefligsaurem Natron. Am besten nimmt man ganz wenig Wasser und möglichst wenig des Natronsalzes; man operirt bei gewöhnlicher Temperatur. Schwefelammonium schlägt quantitativ aus solcher Lösung das Schwefelmetall nieder und alles Jod geht in Lösung. Der Niederschlag wird abfiltrirt und in entsprechender Weise zur Wägung vorbereitet; die Lösung wird mit Natronlauge eingedampft und der Rückstand in der Platinschale zur beginnenden Rothgluth erhitzt. Das unterschwefligsaure und das tetrathionsaure Natron werden dadurch zerstört, es bildet sich schwefligsaures Natron und Schwefelnatrium.

Diese Schmelze löse ich unter Anwendung von Wärme in wenig Wasser und setze unter Abkühlen viel festes Eisenchlorid zu. Ein grosser Theil desselben wird verbraucht durch das gebildete schwefligsaure Salz, der Rest setzt das Jod in Freiheit, was dann überdestillirt wird und, in Jodkalium aufgefangen, leicht titrimetrisch bestimmt werden kann. Eine Hauptbedingung für das Gelingen besteht in der Anwesenheit von überschüssigem Eisenchlorid. Man erkennt dies leicht an der tiefbraunen Färbung, welche nach der Zersetzung im Reactionskolben verbleibt.

Als Belegzahlen dienen meine nachstehenden Resultate.*)

$Hg J^2$	1,0402 Grm.	gaben	0,5322 Hg S	= 44,1 P. C. Hg
	1,2228 „	„	0,625 Hg S	= 44,06 P. C.
			Berechnet	= 44,12.

Eine kleine unwägbare Spur Hg S bleibt im Schwefelammonium gelöst; sie scheidet sich beim Verdampfen aus.

$Ag^2 J^2$	0,914 Grm.	gaben	0,484 $Ag^2 S$	= 46,1 P. C.
			berechnet	= 45,97 P. C.
$Pb J^2$	1,5476 „	„	0,639 PbS	= 44,70 P. C.
			berechnet	= 44,93 P. C.

*) Hg = 200, — S = 32 etc.

$Cu^2 J^2$ 0,7263 Grm. gaben 0,3001 $Cu^2 S$ = 32,99 P. C.
berechnet = 33,3 P. C.

Jodbestimmung:

0,6179 Grm. Hg J^2 bedurften nach quantitativer Abscheidung des Quecksilbers und in oben angegebener Weise weiter behandelt 27,2 CC. Normallösung von unterschwefligsaurem Natron. Es entspricht dies 55,9 P. C. Jod; berechnet wurden 55,88 P. C.

Breslau. Laboratorium des pharmaceutischen Instituts.

Analysen von Manganmineralien unter Berücksichtigung etwaiger Beimengungen giftiger Bestandtheile.

Mitgetheilt von H. Ludwig.

I. Analyse eines Braunstein's von Giessen.

Von E. Stapff, früheren Mitgl. d. chem. pharm. Instituts.

Zur Bestimmung des Wassers wurden 1,53 Grm. des sehr fein geriebenen Braunstein's bei 120° C. getrocknet. Nach dem Trocknen wog er 1,52 Grm., hatte also 0,01 Grm. hygroskopisches HO verloren (= 0,7 %).

Die Berechnungen der ferneren Bestimmungen beziehen sich stets auf getrockneten Braunstein.

1,52 Grm. getrockneter Braunstein wurde in HCl gelöst. Er löste sich ohne Rückstand. In die filtrirte Lösung wurde SO^2 eingeleitet, wodurch eine Trübung und Fällung von BaO, SO^3 entstand. Auf gewogenem Filter gesammelt, wog der BaO, SO^3 nach Verbrennen des Filters und nach Abzug der Filterasche 0,01 Grm. = 0,43 % BaO.

BaO, SO^3 : BaO = 0,01 : x   1,52 : 0,0065 = 100 : x

116,5 : 76,5 = 0,01 : x   x = 0,43 %.

x = 0,0065 Grm. BaO.

Nach völliger Austreibung der SO^2 durch Kochen wurde HS in die erwärmte Lösung geleitet, jedoch, auch nach Er-

wärmen keine Fällung oder Färbung von AsS^3 beobachtet.

Nachdem nun der HS durch Erwärmen zerstört war, wurde mit KO, ClO^5 oxydirt mit NaO, CO^2 fast neutralisirt, dann mit $NaO, C^4H^3O^3 + 6 HO$ versetzt und gekocht. Der Niederschlag von $Fe^2O^3 + Al^2O^3$ wurde nach dem Auswaschen in HCl gelöst und in 2 gleiche Theile getheilt. Aus dem einen Theil wurde wieder $Al^2O^3 + Fe^2O^3$ durch H^4NO gefällt und als solches nach dem Glühen gewogen. Es wog 0,02 Grm. Im Ganzen = 0,04 Grm.

$$= 2{,}66\,\%\ Al^2O^3 + Fe^2O^3.$$

Der 2. Theil wurde etwas eingedampft, mit NaO-lauge gekocht etc. und so Fe^2O^3 von Al^2O^3 getrennt. Das zurückbleibende Fe^2O^3 wog, nach nochmaligem Lösen und Fällen durch H^4NO 0,015 Grm.; im Ganzen = 0,03 Grm.

$$= 1{,}98\,\%\ Fe^2O^3.$$

Die durch NaO gelöste Al^2O^3 wurde durch H^4NCl gefällt etc. Sie wog nach dem Glühen 0,005 Grm., im Ganzen 0,01 = 0,66 % Al^2O^3.

Die essigsaure Lösung (nach Ausfällung der Sesquioxyde) wurde ammoniakalisch gemacht und HS eingeleitet. Das gebildete MnS hinterliess nach dem Behandeln mit verdünnter HCl wenig CoS, aber eine nicht wägbare Menge, die Reactionen jedoch deutlich gebend.

Die nun folgende Mn-bestimmung wurde wegen zu grosser Menge ungenau und darum (s. u.) wiederholt.

Aus der Flüssigkeit (nach d. Ausfällen des MnS u. CoS) wurde das H^4NS, HS vertrieben, essigsauer gemacht und mit $2 H^4NO, C^4O^6 + 2 HO$ der Kalk ausgefällt. Der erhaltene $CaO, C^2O^3 + HO$ wog nach dem Trocknen bei 100° C. 0,08 Grm. und wurde als $CaO, C^2O^3 + HO$ berechnet.

$$\underline{CaO, C^2O^3 + HO : CaO = 0{,}08 : x}$$
$$73 : 28 = 0{,}08 : x$$
$$x = 0{,}03 \text{ Grm. CaO} \qquad = 1{,}97\,\%\ CaO.$$

Nach dem Entfernen des CaO wurde H^4NO und $2 NaO, HO, PO^5$ zu der Flüssigkeit gesetzt, die ausgeschiedene

$2 MgO, H^4NO, PO^5 + 12 HO$ bei 100° C. getrocknet und als $2 MgO, H^4NO, PO^5 + 2 HO$ bestimmt. Sie wog 0,004 Grm. = 0,0001 Grm. MgO = 0,065 % MgO.

$$2 MgO, H^4NO, PO^5 + 2 HO : 2 MgO = 0{,}004 : x$$
$$155 : 40 = 0{,}004 : x$$
$$x = 0{,}0001 \text{ Grm.} = 0{,}065\,\% \text{ MgO.}$$

Nachbestimmung des Mn und Probe auf SiO^2.

0,22 Grm. ungetrockneter Braunstein = 0,218 Grm. getrockneter wurde in HCl gelöst, die Lösung zur Trockne verdunstet und wieder mit HCl aufgenommen. Es war keine Spur von SiO^2 zu bemerken. Nun wurde mit NaO, CO^2 versetzt, der gut ausgewaschene Niederschlag getrocknet, geglüht und als $Mn^3O^4 + Fe^2O^3 + BaO, CO^2 + Al^2O^3 + CaO, CO^2$ gewogen. Er wog 0,195 Grm.

$$0{,}218 : 0{,}195 = 100 : x$$
$$x = 89{,}45\,\%$$; hiervon sind abzuziehen:

	Fe^2O^3 =			1,98 %.
89,45	Al^2O^3 =			0,66 „
— 6,69	CaO =	1,97 =	CaO, CO^2	3,51 „
82,76 %. Mn^3O^4	BaO =	0,43 =	BaO, CO^2	0,54 „
				6,69 %.

$$Mn^3O^4 : Mn^3O^6 = 82{,}76 : x$$
$$114{,}5 : 130{,}5 = 82{,}76 : x$$
$$x = 94{,}32\,\% \text{ MnO}^2$$

Zusammenstellung:

100 Theile des bei 120° C. getrockneten Braunstein's von Giessen enthalten:

MnO^2 =	94,32 %.
Fe^2O^3 =	1,98 „
Al^2O^3 =	0,66 „
CaO =	1,97 „
BaO =	0,43 „
MgO =	0,065 „
CoO Spuren.	
Summe	99,425 %.
Wasser und Verlust	0,575 „
	100,000 %.

Digitized by Google

Braunsteinbestimmung nach Will und Fresenius.

1 Grm. ungetrockneter Braunstein = 0,99 Grm. getrockneter wurde sehr fein gerieben mit 2 Grm. $2\,H^4NO,C^4O^6 + HO$ im W.-F.-Kohlensäureapparat mit wenig HO zusammengebracht und mittelst HO,SO^3 ganz wie bei einer directen CO^2-bestimmung aus dem Gemisch CO^2 entwickelt. Nach Beendigung des Versuchs stellte sich ein Gewichtsverlust des Apparates von 0,94 Grm. heraus = CO^2. Nun entsprechen 2 Aequ. CO^2 1 Aequ. O des MnO^2, da 1 O des MnO^2 mit $C^2O^3 = 2\,CO^2$ giebt.

$$0{,}99 : 0{,}94 = 100 : x$$
$$x = 94{,}95\,\%\ CO^2.$$

$$\left.\begin{array}{l} 2\,CO^2 : MnO^2 = 94{,}95 : x \\ 44 \quad : 43{,}5 = 94{,}95 : x \end{array}\right\} \begin{array}{l} x = 93{,}871\,\%\ MnO^2 \\ \text{im getrocknet. Braunstein.} \end{array}$$

Versuch auf Alkalisalze, besonders auf Salpeter.

Hierzu wurden 4 Grm. feingeriebener Braunstein verwandt. Er wurde mit Wasser ausgekocht und das Filtrat eingedampft. Es hinterblieb eine sehr kleine Menge alkalisch reagirender organischer Substanz, welche verkohlte. Die Richemont'sche Salpetersäure-Reaction gab der Rückstand nicht. —

II. Analyse eines Manganspath's aus dem Nassauischen.

Der betreffende Manganspath stammt aus einer Grube bei Dietz im Nassauischen und verdanke ich denselben der Güte meines früheren Zuhörers, des Herrn Apotheker Dr. Dreykorn in Bürgel. Er bildet einen dicken, traubigwarzigen, schönfleischfarbenen Ueberzug auf Thonschiefer.

Herr Assistent H. Höhn erhielt aus 0,5 Grm. des lufttrockenen Minerals 0,191 Grm. Kohlensäure = 38,2 % CO^2. Weitere 0,5 Grm. desselben ergaben 0,315 Grm. Mn^3O^4 = 0,293 Grm. MnO = 58,6 % MnO;

ferner 0,021 Grm. Fe^2O^3 = 0,0185 Grm. FeO = 3,69 % FeO;
„ 0,002 „ Co^3O^4 = 0,0019 „ CoO = 0,38 „ CoO
und 0,0043 „ CaO = 0,86 % CaO.

MgO konnte nicht nachgewiesen werden.

Zusammenstellung:

MnO	= 58,60 %	= MnO, CO^2	= 94,753 %.
FeO	= 3,69 „	= FeO, CO^2	= 5,900 „
CaO	= 0,86 „	= CaO, CO^2	= 1,490 „
CoO	= 0,38 „	= CoO, CO^2	= 0,604 „
	63,53 „		102,747 „
CO^2	= 38,20 „		
	101,73 „		

Herr Assistent L. Enders erhielt aus 0,5 Grm. des lufttrockenen Minerals 0,181 Grm. CO^2 = 36,2 % CO^2; 2 Grm. Substanz lieferten 0,080 Grm. Fe^2O^3, 0,027 Grm. CaO und 0,022 Grm. 2 MgO, PO^5.

0,5 Grm. Substanz gaben 0,020 Grm. Fe^2O^3 u. 0,004 Grm. Co^6O^7. Daraus berechnen sich

FeO, CO^2	= 5,80 % =	
CaO, CO^2	= 2,41 „	
CoO, CO^2	= 1,22 „	
MgO, CO^2	= 0,83 „	
MnO, CO^2	= 89,74 „	(aus der Differenz)
	100,00 „	

Das Mittel beider Bestimmungen (wobei das kohlens. Manganoxydul aus der Differenz berechnet wurde) ist

kohlensaures	Manganoxydul	= MnO, CO^2	= 90,88 %.
„	Eisenoxydul	= FeO, CO^2	= 5,85 „
„	Kobaltoxydul	= CoO, CO^2	= 0,91 „
„	Kalk	= CaO, CO^2	= 1,95 „
„	Magnesia	= MgO, CO^2	= 0,41 „
			100,00 %.

Chemische Untersuchung der Früchte des Seidelbast's (Daphne Mezereum);

von Arthur Casselmann.*)

Die verschiedenen Arten der Gattung „Daphne," insbesondre der Seidelbast, Daphne Mezereum, sind

*) Auszug der vom Hrn. Verfasser eingesandten Inauguraldissertation zur Erlangung der Würde eines Magisters der Pharmacie. St. Petersburg, W. Nusswaldt 1870. *H. L.*

Digitized by Google

schon öfter der Gegenstand chemischer Untersuchungen gewesen. Die eigenthümliche an die Wirkung von Canthariden und Crotonöl erinnernde, in allen Pflanzentheilen enthaltene scharfe Materie gab Veranlassung, ihrer chemischen Natur nachzuforschen und die näheren Eigenschaften festzustellen. Die nächste Veranlassung zu dieser Arbeit war die öftere Anfrage, ob das bei dem sog. Baunscheidt'schen Heil-Verfahren benutzte Oel nicht vielleicht das Oel der Früchte des Seidelbastes sei und ob das letztere nicht eine ähnliche Wirkung hervorbringe. Das Baunscheidt'sche Oel soll entweder eine Mischung von Ol. Crotonis mit Ol. Olivarum und Euphorbium, oder aus Ol. Crotonis und Ol. Amygdalarum, oder aus Ol. Crotonis und Ol. Lini sein und beim Einreiben in die Haut auf derselben einen gelinderen oder stärkeren Reiz hervorbringen. (Der Apotheker, III, 112.).

Eine ähnliche Wirkung wird auch dem fetten Oele der Früchte von Daphne Mezereum zugeschrieben; auf Veranlassung meines verehrten Freundes, Geheimrath Julius Trapp, Excell. unterwarf ich dieselben, insbesondere das darin enthaltene fette Oel einer chem. Untersuchung.

Geschichtliches.

Von der Gattung Daphne spielten schon im Alterthum einige Arten eine nicht unbedeutende Rolle, so der Knidische Purgirstrauch, Daphne Gnidium, ein niedlicher Strauch, welcher in Griechenland, Italien, dem südl. Frankreich (hier Garou oder Sainbois genannt) und Spanien an trockenen bergigen Orten, meistens in der Nähe der Seeküsten ziemlich häufig vorkommt, und Daphne oleoïdes Schreber, in Kreta und auf dem Kaukasus einheimisch; zwei der ältesten Arzneipflanzen, deren die Geschichte gedenkt. Hippocrates (Arzneimittel, S. 145) erwähnt erstere ziemlich häufig; Dioscorides (edit. Kühn, IV, 170) redet ausführlich von ihr, denn sie ist es, von der die im Alterthum so berühmten Knidischen Körner gesammelt wurden. Man gab letztere mit Mehl, Honig etc. eingehüllt als Purgirmittel.

Digitized by Google

Die zweite soll die wahre Chamaelea des Dioscorides sein; Erasistratus liess gegen Miserere Umschläge von dieser Pflanze machen. Eine dritte durch das ganze südliche Europa vorkommende Art ist Daphne Laureola, nach Caesalpin das Daphnoïdes der ältesten griechischen Schriftsteller. Archigenes von Apamea verordnete sie in der Wassersucht und Rufus von Ephesus benutzte die noch grünen Blätter als Brechmittel. Daphne Mezereum finden wir zuerst im Anfange des 16. Jahrhundert bei H. Tragus (Bock) unter den Namen Thymelaea oder Mezereum germanicum näher beschrieben und abgebildet.

Peter Uffenbach (Flora, Francf. ad M. 1609) führt die 4 Pflanzen unter folgenden Namen auf:

1) Chamaelea, Seydelbast, auf arabisch Mezereon, mit Blättern gleich dem Oelbaum, die die Zunge fast beissen und den Schlund versehren. Zu Arzneizwecken dienten Rinde und Blätter.

2) Thymelaea, ital. Timelea, mit schmäleren, feisteren Blättern als der Seydelbast und weissen Blumen. „Seiner Körnlein 20 also getrunken, führen die cholerische, phlegmatische, wässrige Feuchtigkeit, beides, oben und unten, aus, pflegen jedoch Hals und Kehle nicht wenig zu entzünden, sind demnach ohne Mehl und Traubenbeerlein nicht zu gebrauchen und von blöden Magen zu vermeiden.“

3) Daphnoïdes, Kellerhals, arab. Daphnides, ital. Laureola, mit weissen Blumen; sowohl die frischen Blätter, als die Beeren im Gebrauch, von letztern 10 — 15 Stück als Purgirmittel.

4) Chamaedaphne, der vorigen ähnlich, von gleicher Wirkung. Johannes Schröder (Pharmacopocia medico-chymica Ulmae Suevorum 1676; daher Pharmacopoea ulmica) führt als officinelle Theile an: Cortex, Folia und Grana (Baccae coccignidii) und als pharmaceut. Präparat Pilulae de Mezereo. Seit dieser Zeit finden wir Daphne Mezereum in fast allen medicinischen Werken.

Johann Woit in Königsberg (Schatzkammer medic. und natürl. Dinge, 1755) nennt den Seidelbast Chamaelea

Digitized by Google

germanica, Laureola major, Piper montanum, Leo terrae, Coccognidium und Mezereum. Die Samen schildert er als scharfes Purgans, das durch Essig corrigirt zu 6 bis 15 Gran eingegeben werden kann.

Sobolewski (Flora Petropolitana 1799), Wylies (Pharmacopoea castrensis Ruthena 1808) beschreiben unsere Pflanze.

Die Russische Pharmacopöe (1866) führt die Rinde, Cortex Mezerei seu Thymeleae von Daphne Mezereum als officinell auf und J. Trapp (руков. къ Фармак. 1868) hat Cortex Mezerei und Fructus Mezerei, Grana seu Cocci Gnidii.

Botanisches.

Daphne Mezereum L., Thymelaea Mezereum Scop., Mezereum officinarum C. A. Meyer, Kellerhals, Seidelbast, deutscher Pfeffer, Brennwurz, Zeiland, Beissbeere, Lorbeerkraut, Bergpfeffer, Holzmännchen, Wolfsbast, Kochbeere, Bois-gentil etc. gehört in die Octandria, Monogynia Linné, und nach Jussieu zu den dicotyledon. Pflanzen, Fam. Thymelaeen. Ein ästiger, 2 bis 3 Fuss hoher Strauch mit verzweigter und mit einer rothbraunen zähen Rinde bedeckten Wurzel. Die ziemlich dicken, ruthenförmigen Aeste des Stammes sind gegen die Spitze kurzrauh. Die Rinde besteht aus einem graubräunlichen, sich leicht von der Mittelrinde lösenden Periderma und einem zähe fasrigen Baste. Das Holz ist blass citronengelb, mit unterbrochenen, geschlängelten Markstrahlen, das Mark eng und braun.

Die oberseits hellgrünen, unterseits blasseren, fast meergrünen, abwechselnd stehenden Blätter sind häutig, lancettförmig oder umgekehrt länglich, feingeadert, ganzrandig und glatt. Sie erscheinen erst dann, wenn die Blumen anfangen zu verwelken und zwar an der Spitze der Aeste zu einem Büschel zusammengedrängt.

Die sitzenden, an den vorjährigen Zweigen gleichsam lange unterbrochene Aehren bildenden Blüthen erscheinen zu 2 bis 3 vereinigt vor den Blättern. Von kleinen eiförmigen braunen Deckschuppen unterstützt, bestehen sie aus einem unterständigen, schön rosenrothen präsentirtellerförmigen Peri-

Digitized by Google

gon mit walzenrunder, aussen angedrückt flaumhariger Röhre und 4lappigem, kahlen, ausgebreiteten Saum. Die Lappen des Saums sind eirund spitzig, in 2 Kreisen stehend; die beiden äusseren decken in der Knospe die beiden inneren. Auch die 8 Staubgefässe sind in 2 Reihen gestellt; die 4 äusseren stehen im Schlunde des Perigons den Lappen gegenüber; die 4 inneren dagegen, über der Mitte der Röhre stehend, wechseln damit ab.

Die Staubfäden sind mit dem Perigon verwachsen, oben frei, mit fast herzförmigem, orangerothen, 2 fächrigen Staubbeutel, dessen Fächer nach innen der Länge nach aufspringend, kugelrunde Pollenkörner enthalten. Der oberständige freie Stempel ist aus einem Fruchtblatte gebildet, auf der einen Seite mit einer Naht versehen, halb so lang wie die Perigonröhre, eilänglich, einfächrig, eineiig, mit hängenden gegenläufigen Eichen, sehr kurzem Griffel und einer kreisförmigen, mit Papillen besetzten Narbe.

Die Frucht ist nach Schleiden eine rundlich eiförmige, saftige, rothe Beere, mit eiförmigem, gespitzten, unter der Spitze angehefteten Samen, der mit einer doppelten Samenhaut versehen ist. Von letzterer ist die äussere steinschalenartig, dünn und zerbrechlich, aussen blassbräunlich, im Innern cacaobraun. Die innere Samenhaut dagegen ist dünnhäutig, blassröthlichgelb, an der Basis mit einem grossen braunen Hagelfleck (Chalaza) bezeichnet.

Der eiweisslose, dem Samen gleichgestaltete Embryo besteht aus einem kleinen hervorragenden, nach oben gerichteten Würzelchen und fleischigen planconvexen Samenlappen.

Diese Pflanze wächst durch ganz Deutschland und Russland in schattigen bergigen Wäldern, blüht im ersten Frühjahr während die Beeren im August und September reifen. Die nahe verwandten Arten, wie D. Laureola, D. alpina, collina, striata, Cneorum und Gnidium unterscheiden sich dadurch, dass D. Laureola immergrüne, lederartige Blätter, achselständige Blüthentrauben, unbehaarte grüne Blüthen mit schmalen, spitzen Perigonlappen und eine schwarze Beere besitzt; die anderen haben endständige Blüthen

und zwar in Büscheln, mit Ausnahme von Daphne Gnidium deren Blüthenstand eine Rispe bildet.

Die Gattung Lagetta, von welcher die Rinde der in Westindien heimischen Lagetta lintearia Juss. ebenfalls die Eigenschaften unseres Seidelbast's besitzt, ist durch die diöcischen Blüthen, das bleibende Perigon, welches am Grunde 8 Schüppchen trägt, durch 2 Narben und die trockne Frucht von Daphne verschieden. Auch enthält die Rinde einen Bast der sich leicht in gazeartige, dünne weisse Schichten theilen lässt.

Die Gattung Passerina, von welcher in Deutschland die eine Art Passerina annua vorkommt, unterscheidet sich nach Berg durch das verwelkende aber bleibende Perigon, welches die nussartige Frucht umgiebt.

(Das Pharmacognostische, meist nach Berg's Pharmacognosie, muss hier übergangen werden. H. L.)

Pharmakologisches und Toxikologisches.

Beide, Seidelbastrinde und Früchte, sind von altersher wegen ihres scharfen blasenziehenden Stoffes angewandte Arzneimittel. Erweicht man die Rinde in Wasser oder Essig, so erzeugt sie auf die Haut gelegt Entzündung, Ausschwitzung und langsam heilende Geschwüre. Auf den Schleimhäuten bringt sie starke Reizungen und Entzündungen hervor; im Nahrungscanal Erbrechen, Durchfall unter entzündlichen Reizungen im Harnsystem.

Die innerliche Anwendung der Rinde in Dyscrasien ist jetzt beinahe völlig aufgegeben.

Auch die äusserliche Anwendung als starkes Reizmittel oder zur Erzeugung eiternder Wunden hat sehr abgenommen, weil der Seidelbast oft schwerheilende Geschwüre veranlasst. Will man ihn äusserlich anwenden, so legt man ein Stück des frischen oder trocknen vorher in Wasser oder Essig erweichten Seidelbast's auf die mittelst eines Flanelllappens rothgeriebene Hautstelle und lässt, je nachdem man nur Hautreizung wünscht, es 24 Stunden liegen, oder

Digitized by Google

macht, um Eiterbildung zu erzielen, täglich eine frische Auflage.

Statt der Rinde kamen, nachdem Gmelin und Bär (siehe später) das wirksame Princip als einen harzigen Körper, bezugsweise als ein phosphorhaltiges Oel bezeichnet hatten, weingeistige und ätherische Auszüge, theils in Form von Tincturen, theils in Extract- oder Pflasterform als pharmac. Präparate in Aufnahme. Lartigue (Trommsdorff's Journ. XVIII. 1. S. 430) erhielt durch Ausziehen des wässrigen Extracts mit Aether eine gelbe, sehr scharfe Materie, die auf der Haut Blasen zog und diese Eigenschaft auch dem Olivenöle mittheilte; Leroux (Repert. 1835) empfahl eine Seidelbasttinctur, bereitet aus Extract. Mezerei durch Auflösen in Spiritus sapon., sowohl äusserlich als innerlich gegen acute Gelenkrheumatismen, krankhaftes Erbrechen und selbst Keuchhusten.

Widmann (Repert. 1836) bereitete ein Extract. resinos. cort. Mezerei durch wiederholtes Ausziehen der vorher mit Wasser ausgekochten Rinde mit einem siedenden Gemisch von Weingeist und Aetherweingeist. Das durch Abdampfen gewonnene harzige Extract benutzte Hufeland zur Bereitung einer Salbe.

Coldefy-Dorly (Repert. XXIII, 1826) stellte durch wiederholtes Ausziehen der Seidelbastrinde mit Alkohol ein weingeistiges Extract dar, nach ihm ein Gemisch von grünem und braunem Harz. Mit Aether zog er das grüne Harz aus und entfernte noch anhängendes braunes Harz durch Waschen mit wässrigem Weingeist. So erhielt er ein schön dunkelgrünes Harz von Butterconsistenz, leicht löslich in Aether, äth. und fetten Oelen und auch zum grössten Theile in Alkohol. Es besass einen ausserordentl. brennenden Geschmack und in hohem Grade blasenziehende Eigenschaft. Er benutzte es zur Darstellung von Seidelbasttaffent, S. Salbe und S. Tinctur. Dieses grüne Harz diente auch zur Bereitung der in Russland sehr gebräuchlichen Pommade vésicatoire végetale de Mr. Buchner, Chir. à Lausanne. Jetzt

Digitized by Google

gebraucht man zur Bereitung dieser Salbe statt des Daphne-Harzes die Canthariden.

Mouchon in Lyon (Journ. gén. d. Médec. Aout 1829, p. 151) gab zur Bereitung des Seidelbasttaffent's in verschiedener Stärke eine längere Zeit sehr beliebte Vorschrift heraus.

Aus der unter dem Namen Emplastrum vesicatorium Drouati (von Drouat in Nancy) bekannte Taffent wurde mit einer äther. Seidelbast- und CanthQuaridentinctur bereitet.

Die Seidelbastfrüchte sind jetzt so obsolet geworden, dass man sie im Handel fast gar nicht mehr antrifft. Ihre Anwendung ist keineswegs ungefährlich, sie erzeugen im Gegentheil leicht Vergiftungsfälle. So sollen nach Linné 6 Beeren hinreichen, einen Wolf zu tödten; nach Lange genügt 1 Scrupel derselben zur Tödtung eines Hundes. Sonnenschein (Handb. d. gericht. Chem. 1869. S. 6) erzählt, dass nach Julius Cäsar der König der Eburonen, Cativulcus sich damit vergiftet haben soll.

Pluskal (Cannstadt's Jahresb. 1843) berichtet: Ein Bauer nahm in Folge hartnäckiger Stuhlverstopfung 40 Stück der unzerstossenen Beeren. Sofort stellten sich Schwindel, allgem. Erschöpfung, blasses kaltes Gesicht, erweiterte Pupille, Unvermögen Jemanden zu erkennen und äusserste Schmerzen im Abdomen ein. Dabei unstillbarer Durst, starkes Brennen im Munde, Schlunde und Magen, häufiges Erbrechen und beinahe anhaltende Diarrhöe, die zuletzt blutig-schleimig wurde. Die Stimme war matt, zitternd, die Respiration mühsam und kurz, der Schweiss reichlich und kalt, der Harn scharf und blutroth, der Puls frequent, ungleich, hart und gespannt. Durch kalte Umschläge, erweichende Fomentationen auf den Unterleib, Senfteige, Blutegel und Oelmixturen gelang die Rettung; doch erst nach 4 Wochen konnte Patient wieder herumgehen und noch nach 2 Jahren siechte der früher kräftige Mann dahin und schien sich nicht mehr ganz zu erholen.

Digitized by Google

Chemisches.

I. Aeltere chemische Untersuchungen.

Vauquelin, der schon 1803 bei Untersuchung der Rinde von Daphne alpina und D. Gnidium eine sehr flüchtige, alkalische Materie von anhaltend scharfem Geschmack gefunden und ihr den Namen Daphnin gegeben hatte, die aber nichts als Ammoniak oder Methylamin gewesen sein mag, kam bei Fortsetzung seiner Versuche zu folgenden Schlüssen:

Der reizende Stoff der Daphnen ist ein flüchtiges Oel. Sie sind während der Vegetation, wenn sie das meiste äther. Oel enthalten, am wirksamsten.

Die reizende Kraft der Pflanze nimmt ab, wenn sich das äther. Oel allmählig in Harz verwandelt.

Durch das gebildete Harz wird die Veränderung des übrigen flüchtigen Oeles verhindert.

Auf Zusatz von Bleizuckerlösung wird das Oel zugleich mit einer Säure gefällt, durch Einleiten von HS aber nicht wieder abgeschieden. Durch Lösen in siedendem Alkohol ist es von PbS zu trennen, bleibt aber dann mit Schwefel verbunden.

Friedemann Göbel (Repert. 1820. Bd. VII. S. 203) wollte in den Samen von Daphne Gnidium dasselbe Alkaloïd wie Vauquelin gefunden haben und zwar gebunden an eine eigenthüml. kryst. Säure, die Coccogninsäure. Ich schliesse mich dem Ausspruch Dulk's an, dass die Göbel'sche Säure noch weiterer Bestätigung bedürfe.

Durch die Untersuchungen von Gmelin und Bär (Schweigg. Journ. N. R. V. S. 1 und Archiv d. Pharm. 1823, S. 202) wurden Vauquelin's Angaben und Schlussfolgerungen in Zweifel gestellt und in mehren Punkten widerlegt. Sie erhielten durch Destillation geringer Wassermengen über grosse Mengen Rinde nur Spuren eines nicht scharfen äther. Oeles, auch zeigte das ohne Kalk oder Kali destillirte Wasser keine alkal. Reaction. Bei Benutzung von Kali wurde geröthetes Lackmuspapier vom Destillate gebläut. Gmelin und Bär fanden in der Seidelbastrinde: Wachs,

scharfes Harz, Daphnin, freie Aepfelsäure, äpfelsaures KO, CaO, MgO, gelbfärbende Substanz, 3 CaO, PO^5, Spuren von KO, PO^5, etwas Fe^2O^3 und Spuren von Al^2O^3.

Das erhaltene Harz war von dunkelgrüner Farbe, löslich in Weingeist und Aether, etwas auflöslich in Wasser, besonders unter Mithülfe der übrigen im Seidelbast durch Wasser ausziehbaren Stoffen. Es verlor (entgegen den Angaben Vauquelins) dabei nichts von seiner Schärfe, selbst nicht nach Behandlung mit Säuren. Dieses Harz, welches die blasenziehende Kraft des Seidelbast's besass, konnte durch Lösen in Alkohol und Fällung mit einer Bleizuckerlösung zersetzt werden, wobei im Alkohol ein scharfes phosphorhaltiges (?) Oel aufgelöst blieb, welches den eigentlich blasenziehenden Stoff bildete. Dieses Oel verseifte sich mit Alkali und zersetzte sich, wenn man die entstandene Seife mit Weinsäure der Destillation unterwarf, in eine gelbbraune, fettige, nicht mehr scharfe Substanz und in Essigsäure, welche mit einem Theile des scharfen Princip's verbunden, überdestillirte. Der grösste Theil des letztern wird dabei unter Entwickelung von Phosphorwasserstoff zerstört.

Der Niederschlag, der mit Bleiacetat entstanden war, enthielt ausserdem noch eine Säure von unbestimmter Natur und einen Stoff, aus welchem Alkalien einen sehr starken widrigen Knoblauchsgeruch entwickelten.

Das Daphnin von Gmelin und Bär (farblose, durchsichtige, seideglänzende, büschelförmig vereinigten Säulen von bitterem und herben Geschmack) ist später von Zwenger (Ann. Ch. Pharm. 115, 1) und von Rochleder (Chem. Centralbl. 1864 S. 415) näher untersucht worden. Zwenger giebt dem bei 100° C. getrockneten Daphnin die Formel $C^{62}H^{34}O^{38}$. Durch verd. Salzsäure, Schwefelsäure, durch Emulsin wird es in Daphnetin $C^{38}H^{14}O^{18}$ und Zucker gespalten.

Das Daphnetin entsteht auch bei der trocknen Destillation des alkohol. Seidelbastextractes, wobei noch das von Sommer näher studirte Umbelliferon $C^{12}H^4O^4$ auftritt.

Digitized by Google

Nach Rochleder ist das Daphnin Zwenger's isomer oder polymer mit dem Aesculin $C^{60}H^{34}O^{38}$ und das bei 100° C. getrocknete Daphnetin mit dem Aesculetinhydrat.

C. Hoyer erhielt von der bei 110° C. getrockneten Rinde 4,02 % Asche (deren Zusammensetzung in Wittstein's Vierteljahrsschrift XIII, 547).

Enz analysirte die Seidelbastblüthen (ebend. VIII, 23). Er fand darin 79,8% Wasser, ferner ein sehr wohlriechendes ätherisches Oel, grünes scharfes Weichharz, eisengrünende Gerbsäure, rothen Farbstoff, stickstoffhaltige Materie, Pflanzensäure, Kali- und Kalksalze, Daphnin, Wachs, Fett, Bassorin, Eiweiss und Cellulose.

Willert (Trommsdorff's Journ. XVIII, 1. S. 430) untersuchte die fleischige Umhüllung und die Kernschale; Celinsky (Berliner Jahrb. 1804. S. 54) den Samenkern der Kellerhalsfrüchte.

Die fleischige Umhüllung zeigte keine Spur von Schärfe und enthielt Wasser 82,4, Pflanzenfaser 10,9, säuerlich bitteren Extractivstoff 4,2, körniges Wachs 0,2, flockiges Wachs 0,2, Schleim 1,5, röthliche Stärke 0,6 Proc.

Die äussere- oder Kernschale enthielt dagegen ein flüchtiges und rothmachendes Princip, was dem darüber abgezogenen Wasser einen eigenthümlichen, etwas flüchtigen Geruch ertheilte. Der Geschmack war anfangs nicht merklich, nach einiger Zeit verursachte es aber ein starkes Brennen, dem einige Stunden nachher eine starke Geschwulst folgte. Ausserdem fand Willert: Extractivstoff, Gerbstoff, Harz, Schleim und Pflanzenfaser.

Die Samenkerne geben nach Celinsky durch Auspressen ein strohgelbes dickliches Oel, dessen Geruch dem der Canthariden ähnelt. Der Geschmack desselben ist anfangs mild, allein sehr bald entsteht ein starkes Brennen und eine Geschwulst im Mund. Auf der Haut eingerieben, erregt es entweder starke Geschwulst oder blassrothe Pusteln. 100 Th. der Samenkerne enthalten scharfes Elain 56,0, Kleber 33,0, Eiweiss 1,5, Schleim 2,0, Stärke 1,5, Extractivstoff 0,5, Schalen 1,0, Verlust 4,5.

Digitized by Google

II. Eigene chemische Untersuchungen.

Es war meine nächste Absicht, die Bestandtheile des fetten Oeles und des darin enthaltenen blasenziehenden Princips zu erforschen und liess ich die übrigen Bestandtheile der Samen anfänglich ausser Acht. Als es mir aber gelang, den kratzenden, blasenziehenden Stoff dem Oele vermittelst wiederholter Behandlung mit Alkohol zu entziehen, aber nicht ihn völlig rein d. h. frei vom Oele darzustellen, so trat für mich die Frage heran, ob nicht auch im Pressrückstand dieser Stoff noch enthalten sei.

Demzufolge dehnte ich die Untersuchung, soweit dies mir noch möglich war, auf sämmtliche in den Samen enthaltenen Bestandtheile aus.

Die Untersuchung zerfällt somit in 2 Theile: A. Die Untersuchung des fetten Oels und der darin enthaltenen Fettsäuren und B. Die Untersuchung der Pressrückstände.

Die grösste Schwierigkeit bot die Beschaffung des Untersuchungsobjects, der Früchte des Seidelbastes, welche letztere, frisch gesammelt und getrocknet, ich nur in der Menge von ungefähr 12 Pfund durch Vermittelung meines Freundes Faltin, Apothekenbesitzer's zu St. Petersburg, aus einer Kräuter- und Samenhandlung des Harzes erhalten konnte.

A. Untersuchung des fetten Oel's.

Gewinnung. Das fette Oel stellte ich mir aus den gröblich gepulverten Früchten auf folgende Weise dar:

1) Durch kaltes Pressen, wobei ich aus $36^1/_2$ Unzen 5 Unzen 3 Drachmen Oel erhielt, oder 15%. (Aus dem dabei erhaltenen Pressrückstand wurden bei der spätern Behandlung mit Aether noch weitere 19% Oel ausgezogen.)

2) Durch heisses Pressen. (Die Pressplatten wurden mit heissem Wasser erwärmt). 6 Pfund Früchte gaben 19 Unzen 6 Drachmen Oel oder beinahe 24%.

3) Durch mehrmaliges Ausziehen mit Schwefelkohlenstoff und Entfernen des letzteren durch Abdampfen im Wasser-

Digitized by Google

bade. Aus 8 Unzen erhielt ich $2^1/_2$ Unze Oel oder beinahe 31,3 %.

4) Weniger vortheilhaft zeigte sich die Methode, vermittelst Aether den Früchten das fette Oel zu entziehen. Das auf diese Weise erhaltene Oel liess hinsichtlich der Ausbeute wohl nichts zu wünschen übrig, allein dasselbe enthielt eine ziemliche Menge Harz und anderer Stoffe, von denen es vollständig zu befreien fast unmöglich war. Es blieb desshalb bei einem blossen Versuche; dagegen wurden die Pressrückstände, wie schon oben erwähnt, später mit Aether behandelt.

Eigenschaften. Von diesem auf die angegebene Art und Weise dargestellten und mittelst Filtration gereinigten Oel zeigte das durch kaltes Pressen, wie durch Ausziehen mit Schwefelkohlenstoff erhaltene eine mehr weingelbe, das durch heisses Pressen erhaltene eine grünlich- bis bräunlichgelbe Farbe.

Frisch gepresst ist es, wie Celinsky ganz richtig bemerkt, von einem, an Canthariden erinnernden, eigenthümlichen Geruch, der sich jedoch bei einigem Stehen, namentlich in Berührung mit der atmosphärischen Luft, vollständig verliert und zwar durch Umänderung des Oeles selbst, welches eine entschiedene Neigung, rasch Sauerstoff aufzunehmen und ranzig zu werden, besitzt. Das Oel hat einen anfangs süssen, hinterher aber brennend-scharfen, kratzenden Geschmack, der lange Zeit anhält. Auf verschiedene Körpertheile eingerieben, ruft es eine starke Röthe, verbunden mit Jucken und Ausschlag hervor. Es hat ein spec. Gewicht von 0,8903 bei 15°C., löst sich leicht in Aether, Schwefelkohlenstoff und Benzin, wenig dagegen in starkem Weingeist. Einer Kälte von — 16° ausgesetzt wird es noch nicht fest und verträgt eine Temperatur von 160° ohne sich zu verändern; darüber hinaus erhitzt, färbt es sich dunkler und verdickt sich unter Ausgabe eines brenzlichen Geruches.

Um zu sehen, ob der oben erwähnte cantharidenähnliche Geruch vielleicht von einem flüchtigen Körper herrühre, welcher auch die scharfen Eigenschaften des Oeles bedinge, wurde kalt gepresstes, frisches Oel in einer Retorte im Was-

Digitized by Google

serbade erhitzt. Es ging jedoch nichts über als einige Tropfen geschmacklosen Wasser's, welches, wenn es auch nicht ganz geruchlos war, doch auch nicht jenen cantharidenähnlichen Geruch besass.

Als darauf das Oel bis auf 150°C. erhitzt wurde, zeigte sich im Retortenhalse ein weisser Anflug, aber in so geringer Menge und gemischt mit Oel, welches sich anscheinend an der Wandung der Retorte heraufgezogen hatte, dass ein Versuch, seine chemische Natur festzustellen, nicht gemacht werden konnte. Uebrigens besass das in der Retorte befindliche Oel nach dem Erkalten noch denselben Geruch und Geschmack.

Das Oel der Früchte von Daphne Mezereum gehört zu den trocknenden Oelen. Auf Holz gestrichen erhärtete es schon nach wenigen Tagen; auf Glas dagegen wurde der Ueberzug erst nach 14 Tagen gallertartig. 5 Grm. auf einem Uhrglas 14 Tage lang täglich drei Stunden einer Temperatur von 150°C. ausgesetzt, verdickten sich in dieser Zeit zu einer gallertartigen Masse. 50 Grm. mit 10 Grm. Schwefelsäure von 1,840 spec. Gew. gemischt, erhitzten sich zunächst bis auf 83°C. und hierauf unter Entwickelung von schwefliger Säure bis 89°C., wobei das Oel dunkel und dickflüssig wurde. Mit concentr. Schwefelsäure von etwas geringerem spec. Gewicht giebt das Mezereonöl eine tief rothgefärbte schwerflüssige Masse, aus welcher sich auf Zusatz von Wasser weisse Flocken abscheiden.

Trocknes Chlorgas wird von dem Oele in grosser Menge unter Wärmeentwicklung und Entweichen von salzsauren Dämpfen absorbirt. Nach mehrtägiger Einwirkung hatte das Oel eine dunkele Farbe angenommen und auf Zusatz von Wasser schieden sich aus der schwerflüssigen Masse ebenfalls weisse Flocken ab.

Mit concentrirter Salpetersäure geschüttelt nimmt das Oel eine im durchfallenden Lichte rothbraun, im reflectirten Licht grün erscheinende Färbung an und verharzt beim Erhitzen unter Entwicklung von salpetrigsauren Dämpfen zu einer rothen Masse von bittermandelähnlichem Geruch.

Von concentrirter Salzsäure wird das Mezereonöl bei gewöhnlicher Temperatur nicht verändert; beim Erwärmen

Digitized by Google

tritt ein, entfernt an Ruta graveolens erinnernder Geruch auf, zugleich wird das Oel dunkler und dickerflüssig. Mit salpetriger Säure längere Zeit behandelt und einer Temperatur von — 7° C. ausgesetzt, erfolgte keine Erstarrung resp. Bildung von Elaïdinsäure und musste somit die Anwesenheit von grösseren Mengen Olein bezweifelt werden.

Um das Oel soviel als möglich von fremden, namentlich harzartigen Körpern zu reinigen, wurde dasselbe mehre Tage mit der dreifachen Menge Weingeist von 70% = 0,890 spec. Gew. digerirt. Das von Weingeist-Auszuge mittelst Decantation getrennte Oel wurde durch Erwärmen und Schütteln mit Wasser von den letzten Resten des Weingeist befreit und durch mehrtägiges Stehen im Vacuum einer Luftpumpe über Schwefelsäurehydrat getrocknet. Das so behandelte Mezereonöl hatte vollständig den brennenden Geschmack verloren. Der fragliche Körper musste somit vom Weingeist aufgenommen sein, war mithin nicht ein integrirender Bestandtheil des fetten Oels.

Der weingeistige Auszug hatte auch den eigenthümlich scharfen, brennenden Geschmack des Oeles angenommen. Eine Isolirung des scharfen Körpers aus diesem weingeistigen Auszug misslang jedoch, einestheils, weil die Menge sehr gering war, anderntheils weil ihm hartnäckig noch geringe Antheile des fetten Oels anhingen, von denen er nicht zu trennen war. Aus diesem Grunde musste ich versuchen, seine Anwesenheit in den Pressrückständen darzuthun und werde ich bei der chemischen Untersuchung derselben auf diesen scharfen Stoff zurückkommen.

Zur Erforschung der procentischen Zusammensetzung des Oeles wurde dasselbe der Elementaranalyse mittelst chromsaurem Bleioxyd unterworfen und zwar verwandte ich zu dem Zweck ein frisch durch kaltes Pressen dargestelltes und bei 110° C. vollkommen ausgetrocknetes Oel.

0,6534 Grm. gaben 1,8412 Grm. CO^2 und 0,6505 Grm. H^2O. Dieselben entsprechen in 100 Thln.

$$C = 76{,}69,\ H = 11{,}05,\ O = 12{,}26 \text{ Proc.}$$

Hierbei kann ich nicht unerwähnt lassen, dass ein hier anwesender Chemiker, Hr. Dr. Koch, auf mein Ersuchen ebenfalls eine Elementaranalyse des Oeles, gleichsam zur Controle, anstellte. Derselbe verwandte zu dem Zweck ein circa 2 Monate altes, aber anscheinend noch vollkommen normales Oel, welches durch heisses Pressen dargestellt war. Derselbe erhielt folgendes Resultat:

0,5774 Grm. Oel gaben 1,4857 Grm. CO^2 und 0,5638 Grm. H^2O. Dieselben entsprechen in 100 Thln.

$$C = 70{,}20,\ H = 10{,}85,\ O = 18{,}95\ \%.$$

Ich erwähne diesen Umstand hier aus dem Grunde, weil ich etwas Aehnliches in Mulder's Chemie der austrocknenden Oele S. 14 fand. Lefort sowohl, wie Mulder haben die elementare Zusammensetzung des Nussöls ermittelt. Sie fanden in 100 Thln.

	C	H	O
Mulder:	76,1	11,3	12,6
Lefort:	70,6	11,6	17,8.

Möglich, dass Alter und Gewinnung einen bedeutenden Einfluss auf die elementare Zusammensetzung des Oelesausüben.

Chemische Zusammensetzung des Mezereonöles. Bekanntlich bestehen alle bis jetzt näher untersuchten fetten Oele aus den Glyceriden verschiedener Fettsäuren, welche letzteren theils flüchtiger, theils nichtflüchtiger Natur und in diesem Falle theils flüssig, theils fest sein können. Die flüssige Säure, der Hauptbestandtheil der fetten Oele, ist abhängig von der Eigenschaft der Oele zu trocknen oder nicht zu trocknen.

Bei den Oelen, welche zu den nichttrocknenden gehören, hat man als Hauptbestandtheil die Oel- oder Elainsäure $= C^{17}H^{34}O^2$ *) gefunden; bei den trocknenden dagegen die Leinöl- oder Linoleinsäure $= C^{17}H^{28}O^2$ neben verschiedenen andern festen Säuren. Die physikalischen Eigenschaften verschiedener Oele lassen vermuthen, dass auch beide Säuren, Elain- und Linoleinsäure, nebeneinander vorkommen können.

*) $C = 12$, $H = 1$, $O = 16$.

Um nun die chemische Natur der im Mezereonöl enthaltenen Fettsäuren näher festzustellen, verseifte ich dasselbe zunächst mit Alkali. Schon bei 100° C. liess sich das Oel ohne Mühe sowohl mit den Alkalien, wie alkalischen Erden verseifen und stellte je nach seiner Reinheit mit den Alkalien weisse bis lichtgelbe Seifen dar, welche in Wasser leicht löslich sind und mit geringen Mengen desselben gallertartige Massen bilden. Erwähnen will ich, dass bei dieser Verseifung ein eigenthümlicher, an Benzoë erinnernder Geruch auftrat.

Eine auf diese Weise gewonnene Natronseife wurde, nachdem sie durch mehrmaliges Lösen in Wasser und Wiederausfällen mittelst Chlornatrium rein erhalten war, mit verdünnter Salzsäure bei mässiger Temperatur zersetzt. Das erhaltene Säuregemisch, welches selbst bei — 20° C. noch nicht fest wurde, befreite ich vermittelst Waschen mit kaltem Wasser vollständig von der überschüssigen HCl und dem NaCl und verseifte es darauf mit Bleioxyd.

Hinsichtlich der Weiterbehandlung dieser Bleiseife verweise ich auf b) und fahre hier mit der Prüfung auf flüchtige Säuren a) fort.

a) Prüfung auf flüchtige Fettsäuren. Enthielt das ursprüngliche Mezereonöl flüchtige Fettsäuren von niederm Atomgewicht, wie Buttersäure, Capronsäure, Caprylsäure u. dgl., so mussten dieselben bei dem Verseifungsprocess von den nichtflüchtigen getrennt, und zwar, weil im Wasser löslich, in den bei dem Verseifen erhaltenen Mutterlaugen, wie den sauren Waschflüssigkeiten enthalten sein.

Zur Prüfung auf etwa anwesende flüchtige Säuren unterwarf ich desshalb die ebengenannten, mit etwas Schwefelsäure angesäuerten Flüssigkeiten der Destillation. Die erhaltenen Destillate von einem entfernt an Ruta graveolens erinnernden Geruch reagirten zwar sehr schwach sauer, allein es gelang mir nicht, nach dem Eindampfen mit Baryumcarbonat und Trennen von überschüssigem Baryt ein vollkommen befriedigendes Resultat zu erhalten. Der äusserst geringe beim Abdampfen erhaltene Rückstand entwickelte mit Säuren über-

Digitized by Google

gossen und erhitzt zwar einen an Buttersäure erinnernden Geruch, allein eine genauere Feststellung war nicht möglich. In Folge dieses erhaltenen Resultats fühle ich mich hinsichtlich der im Mezereonöl enthaltenen flüchtigen Fettsäuren höchstens zu dem Schluss berechtigt: „Spuren flüchtiger Fettsäuren (Buttersäure) vorhanden."

Ehe ich nun zu den nichtflüchtigen Säuren übergehe, will ich hier noch kurz mittheilen, dass ich den bei Prüfung auf flüchtige Säuren zurückgebliebenen Destillationsrückstand (Retorteninhalt) auf Glycerin dadurch prüfte, dass ich denselben mit Soda sättigte, im Wasserbade zur Trockne eindampfte, die erhaltene Salzmasse mit Weingeist von 95 % auszog und die alkoholische Lösung abdampfte. Ich erhielt einen süssschmeckenden Syrup mit den bekannten Eigenschaften des Glycerin's.

b) Prüfung auf nicht flüchtige Säuren. Die beim Erhitzen bis auf 100 Grad und öfterem Umrühren erhaltene zähe, gelbe Bleiseife wurde, nachdem sie mehremale in Wasser umgeschmolzen und zwischen Fliesspapier getrocknet war, so lange mit kaltem Aether behandelt, bis ein vollkommen weisser Rückstand blieb. Dieses Ausziehen und Nachwaschen mit Aether soll eine vollständige Trennung der festen Fettsäuren von den flüssigen bewirken; ich will jedoch hier sogleich bemerken, dass im vorliegenden Falle eine ganz genaue Trennung nicht zu ermöglichen war, denn selbst nach 12 stündigem Nachwaschen mit Aether gingen immer noch geringe Mengen in Lösung. Der Ursache nachforschend, fand ich, dass die Art und Weise der Bereitung der Bleiseife nicht ohne Einfluss war; denn als ich mir die Bleiseife durch Fällen der in Alkohol gelösten Natronseife vermittelst Bleiacetat unter möglichstem Abschluss der Luft darstellte, so gelang es mir leicht mittelst Aether eine ziemlich vollständige Trennung zu bewirken. Ich erhielt einen festen Rückstand, welcher beim Behandeln mit Schwefelsäure eine nur etwas gelb gefärbte starre Säure lieferte, die aus Alkohol mehrmals umkrystallisirt, ein Product von blättrig-krystallinischer Struc-

Digitized by Google

tur mit dem Schmelzpunkt = 54,5 und dem Erstarrungspunkt = 53,5 darstellte.

Umgekehrt dagegen erhielt ich, als ich den nach der ersten Methode in Aether unlöslichen Rückstand mit verdünnter Salzsäure in mässiger Wärme zersetzte, und die ausgeschiedenen Fettsäuren zur Entfernung des Blei's so lange mit warmem Wasser behandelte, als H^2S noch einen Bleigehalt anzeigte, statt fester Säuren flüssige von rothgelber Farbe, ölartigem Geruch und stark saurer Reaction. Bei — 12° C. wurde dies flüssige Säuregemisch theilweise fest; allein ein Versuch, den festen Theil von dem flüssigen mittelst Pressen zwischen kaltem Fliesspapier zu trennen, misslang vollständig, da das Säuregemisch bei — 10° C. wieder flüssig wurde. In Folge dessen versuchte ich die Trennung durch partielle Fällung, ähnlich wie solche von Heintz (Annalen der Chemie und Pharmacie LXX., 239. Vergl. auch Pebal, Annal. der Chemie und Pharmacie XCI., 138) und verschiedenen Andern zum Trennen der festen Fettsäuren empfohlen ist.

Das erhaltene Säuregemenge wurde in Alkohol gelöst, nahezu mit Ammoniak neutralisirt und die kochende Flüssigkeit so lange mit neutraler Bleiacetatlösung versetzt, bis eine Trübung eintrat. Das nach dem Erkalten sich ausgeschiedene fettsaure Bleisalz wurde zuerst auf dem Filter mit Alkohol, alsdann mit Wasser ausgewaschen und hierauf mit verdünnter Salzsäure in gelinder Wärme zersetzt. Die so gewonnene, noch gelb gefärbte, feste Säure wurde mehrmals im Wasser umgeschmolzen und ausgewaschen und alsdann durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Ich erhielt auf diese Weise eine feste Säure von weisser Farbe, welche unter dem Mikroskop deutlich blättrige Structur zeigte und ganz ebenso wie die auf die andere Weise erhaltene bei + 54,5° schmolz und bei + 53,5° erstarrte.

Die bei dieser Methode der partiellen Fällung zurückgebliebene alkoholische Lösung wurde mit den bei dem Umkrystallisiren vorgenannter Säure erhaltenen Mutterlaugen gemischt und dieselbe Procedur der partiellen Fällung mit

Digitized by Google

Bleiacetat so oft wiederholt, als ich noch feste Säuren erhielt. Die bei dem 2. und 3. Verfahren erhaltenen Säuren zeigten ein der zuerst dargestellten Säure gleiches Verhalten hinsichtlich Structur und Schmelzpunkt; jedoch schliesslich sank der Schmelzpunkt auf 54° (Erstarrungspunkt 53°) und der Rest bestand aus einer tiefrothgelben butterartigen Masse, aus welcher keine krystallisirbare Substanz mehr erhalten werden konnte.

Bei dieser Gelegenheit schalte ich die Bemerkung ein, dass alle diese Operationen mit einem grossen Verlust an Material verbunden waren und ich schliesslich eine kaum genügende Menge zur weiteren Bestimmung der Eigenschaften und Zusammensetzung der Säure, Darstellung einiger Salze und so weiter übrig behielt; um so mehr als nach approximativer Berechnung (eine genaue war nicht möglich) die Menge der festen Säuren höchstens 10 % betrug.

Von den oben erhaltenen festen Säuren benutzte ich nun einen Theil zur Darstellung einer Silber-Verbindung. Zu dem Zwecke löste ich die Säure in Alkohol, verseifte mit Natriumcarbonat, zog den erhaltenen trocknen Rückstand mit Alkohol aus und versetzte die Lösung mit Silbernitrat. Es entstand ein weisser, käsiger Niederschlag, der, mit kaltem Wasser längere Zeit ausgewaschen, nach dem Trocknen ein lockeres, weisses Pulver darstellte, welches nur wenig an der Luft sich veränderte, d. h. gelb wurde. Es ertrug eine Temperatur von 100° C., jedoch darüber hinaus erhitzt, erfolgte Zersetzung.

In Bezug auf das Auswaschen dürfte hier die Beobachtung nicht ganz uninteressant sein, dass, so lange ich auch das Auswaschen fortsetzte, dennoch immer geringe Mengen von Silber im Filtrate nachgewiesen werden konnten. Ein gleiches gilt im Bezug auf das Verhalten der Basen auch von den andern dargestellten Salzen.

Die ätherische Lösung der Bleiseife erster Darstellung, welche eigentlich nur die flüssigen Oelsäuren enthalten durfte, wurde zur Prüfung auf noch darin enthaltene feste Säure mit verdünnter Salzsäure zersetzt, zur Entfernung des Blei's mit

Digitized by Google

Wasser genügend ausgewaschen und der Aether durch gelindes Erwärmen verjagt. Die erhaltene flüssige Säure zeigte ein ähnliches Verhalten, wie die aus dem in Aether ungelösten Theil dargestellte, war von rothgelber Farbe, ölartigem Geruch und stark saurer Reaction. Ich unterwarf einen Theil derselben der Methode der partiellen Fällung mit Bleiacetat etc., und es gelang mir auch aus dieser noch geringe Mengen einer festen Säure darzustellen, welche ganz gleiche Eigenschaften und denselben Schmelzpunkt (54,5°) etc., wie die oben erhaltene, besass.

Die Methode der partiellen Fällung versuchte ich nicht nur mit Bleiacetat, sondern auch mit Magnesiumacetat. Zu dem Zweck neutralisirte ich die kochende weingeistige Lösung nahezu mit Ammoniak und setzte dann so lange warme Magnesiumacetatlösung hinzu, bis ein Schaum auf der Oberfläche sich zeigte. Schon während des Erkaltens schied sich eine voluminöse, käseartige, gelblich weisse Masse aus, welche durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol und Waschen mit Wasser gereinigt, ein zartes, lockeres, blendendweisses Pulver von schuppig krystallinischer Structur darstellte. Ein Theil dieses Pulvers benutzte ich zur Darstellung der freien Säure, welche wieder den obenerwähnten Schmelzpunkt von 54,5 besass; den andern Theil benutzte ich zur Analyse.

Aus den alkoholischen Mutterlaugen erhielt ich durch weitere Behandlung mit Magnesiumacetat keine feste Säure mehr, sondern nur eine rothgelbe dickflüssige Masse.

Analytische Belege. In Berücksichtigung der mir zu Gebote stehenden geringen Mengen der festen Säuren und des weiteren Umstandes, dass alle auf die verschiedenste Art und Weise erhaltenen festen Säuren den gleichen Schmelzpunkt = 54,5 zeigten, setzte ich die Beantwortung der Frage: „Ist die erhaltene feste Säure eine bestimmte Verbindung oder ein Gemisch von verschiedenen Säuren?“ (auf letztere deutete der Schmelzpunkt) einstweilen aus und nahm zunächst einige Elementaranalysen vor. Zu letzteren wählte ich

1) die aus der in Aether unlöslichen Bleiverbindung erhaltene feste Säure;

Digitized by Google

2) die aus der in Aether löslichen Bleiverbindung erhaltene feste Säure;

3) die Magnesiaverbindung und

4) die Silberverbindung.

1) 0,2154 Grm. über Schwefelsäure getrocknete Fettsäure mit Bleichromat verbrannt gaben:

0,5962 CO^2 = 75,48% C. und 0,2402 H^2O = 12,38% H.

2) 0,1620 Grm. über Schwefelsäure getrocknete Fettsäure gaben:

0,4471 CO^2 = 75,21 C. und 0,1810 H^2O = 12,40 H.

3) I. 0,1344 Grm. über Schwefelsäure getrockneten Magnesiasalzes mit Bleichromat verbrannt, gaben:

0,3536 CO^2 = 71,72% C. und 0,1303 H^2O = 11,43% H.

II. 0,1524 Grm. Magnesiasalz gaben:

0,4015 CO^2 = 71,85% C. und 0,157 H^2O = 11,52% H.

4) I. 0,1942 Grm. über Schwefelsäure getrocknetes Silbersalz gaben:

0,3749 CO^2 = 52,64% C. und 0,1505 H^2O = 8,61% H.

II. 0,2122 Grm. Sibersalz gaben:

0,4110 CO^2 = 52,8% C. und 0,1652 H^2O = 8,64% H.

III. 0,2815 Grm. Silbersalz hinterliessen nach dem Glühen 0,0828 Ag = 29,41% Ag.

Fragen wir nun, wie diese erhaltenen Zahlen mit denjenigen, welche die uns bis jetzt bekannten und hier in Betracht kommenden festen Fettsäuren, wie Stearinsäure, Palmitinsäure (Margarinsäure) und Myristinsäure verlangen, übereinstimmen, so müssen wir neben den Schmelzpunkten uns zuvörderst die Zahlenverhältnisse der vier genannten Säuren ein wenig näher ansehen.

A. 1) Stearinsäure. Schmelzpunkt = 69°,2 Cels.

(Ein Gemisch von 30 Stearin- und 70 Palmitinsäure schmilzt bei 55,1).

18 Atome	C =	216 =	76,05%.
36 „	H =	36 =	12,67 „
2 „	O =	32 =	11,26 „
		284 =	99,98%.

Digitized by Google

2) Stearinsaures Silberoxyd.

18 Atome	C =	216 =	55,24 %.
35 „	H =	35 =	8,94 „
2 „	O =	32 =	8,17 „
1 „	Ag =	108 =	27,62 „
		391 =	99,97 %.

3) Stearinsaure Magnesia.

18 Atome	C =	216 =	73,22 %.
35 „	H =	35 =	11,86 „
2 „	O =	32 =	10,85 „
1 „	Mg =	12 =	4,07 „
		295 =	100,00 %.

B. 1) Palmitinsäure (Schmelzpunkt = 62°) Cels.

16 Atome	C =	192 =	75,0 %.
32 „	H =	32 =	12,5 „
2 „	O =	32 =	12,5 „
		256 =	100,00 %.

2) Palmitinsaures Silberoxyd.

16 Atome	C =	192 =	52,89 %.
31 „	H =	31 =	8,54 „
2 „	O =	32 =	8,81 „
1 „	Ag =	108 =	29,75 „
		363 =	99,99 %.

3) Palmitinsaure Magnesia.

16 Atome	C =	192 =	71,91 %.
31 „	H =	31 =	11,61 „
2 „	O =	32 =	12,00 „
1 „	Mg =	12 =	4,48 „
		267 =	100,00 %.

C. 1) Margarinsäure.

(Die Margarinsäure fand Bromeis (Annal. Ch. Pharm. 42,46) in der Butter mit einem Schmelzpunkt von 54,25. Nach Heintz (Pogg. Ann. 90,137) ist sie bekanntlich ein Gemenge von Stearinsäure und Palmitinsäure; G. Becker (Annal. Ch. Pharm. 26,209) will sie jedoch dargestellt haben

durch Kochen des Cyancetyls mit Kalilauge und liegt nach ihm ihr Schmelzpunkt zwischen 52 und 53°).

17	Atome	C =	204 =	75,56 %.
34	„	H =	34 =	12,59 „
2	„	O =	32 =	11,85 „
			270 =	100,00 %.

2) Margarinsaures Silberoxyd.

17	Atome	C =	204 =	54,11 %.
33	„	H =	33 =	8,75 „
2	„	O =	32 =	8,48 „
1	„	Ag =	108 =	28,64 „
			377 =	99,98 %.

3) Margarinsaure Magnesia.

17	Atome	C =	204 =	72,59 %.
33	„	H =	33 =	11,74 „
2	„	O =	32 =	11,39 „
1	„	Mg =	12 =	4,27 „
			281 =	99,99 %.

D. 1) Myristinsäure (Schmelzpunkt = 53°,8 Cels.).

(Playfair [Annal. Ch. Pharm. 37,152], der die Myristinsäure bei Untersuchung der festen Fette der Muskatbutter fand, giebt ihren Schmelzpunkt = 49°,0 Cels. an).

14	Atome	C =	168 =	73,68 %.
28	„	H =	28 =	12,28 „
2	„	O =	32 =	14,03 „
			228 =	99,99 %.

2) Myristinsaures Silberoxyd.

14	Atome	C =	168 =	50,15 %.
27	„	H =	27 =	8,04 „
2	„	O =	32 =	9,55 „
1	„	Ag =	108 =	32,23 „
			335 =	99,97 %.

Digitized by Google

3) Myristinsaure Magnesia.

14	Atome C	= 168	=	70,29%.
27	„ H	= 27	=	11,30 „
2	„ O	= 32	=	13,39 „
1	„ Mg	= 12	=	5,02 „
		239	=	100,00%.

Nach Vergleichung der oben erhaltenen analytischen Resultate mit vorliegenden Zahlenverhältnissen lässt sich nicht leugnen, dass genannte Resultate mit den bei der Palmitinsäure angegebenen Zahlen am meisten übereinstimmen. Gegen die Annahme aber, dass es reine Palmitinsäure sei, spricht zunächst der niedrige Schmelzpunkt. Dieser letztere wäre sofort zu erklären, wenn man die gefundene Säure als ein Gemisch von gleichen Theilen Stearin- und Myristinsäure betrachtet. (Gemische von fetten Säuren verhalten sich bekanntlich hinsichtlich des Schmelzpunktes den Legirungen der Metalle ähnlich, d. h.: Der Schmelzpunkt des Gemisches liegt niedriger, wie der der reinen Säuren.) Dasselbe hat den Schmelzpunkt 54,5 (Heintz, Untersuchungen über die Myristinsäure und die bei der Verseifung des Wallraths erhaltenen Säuren. Poggend. Ann. XCII., 429 und 588) und ist hinsichtlich der procentischen Zusammensetzung gleich der Palmitinsäure. Dagegen spricht jedoch der überall namentlich in den beiden freien Säuren etwas höher gefundene Kohlenstoffgehalt. Zufolge dieser Resultate versuchte ich mir nähere Gewissheit dadurch zu verschaffen, dass ich mit dem mir von den analytischen Versuchen übriggebliebenen Rest der reinen Substanz die Methode der partiellen Fällung und partiellen Krystallisation fortsetzte, um eine bessere Trennung der Säuren zu bewirken.

Was die Krystallisation betrifft, so löste ich die durch partielle Fällung mit alkoholischer Bleiacetatlösung und mittelst Schwefelsäure aus der zersetzten Bleiseife erhaltene Säure so vollständig in Alkohol von 95%, dass sich während des Erkaltens nichts ausschied, dagegen nach Ablauf von 24 Stunden, wo sich ein Theil krystallinisch ausgeschieden

Digitized by Google

hatte. Mit dieser ausgeschiedenen Säure wurde eine Schmelzpunktbestimmung gemacht. Die von dem ausgeschiedenen Theil abfiltrirte alkoholische Lösung wurde etwas verdampft und wieder 24 Stunden stehen gelassen. Mit der sich alsdann ausgeschiedenen Säure wurde abermals die Schmelzpunktbestimmung gemacht. Diejenigen Säureportionen, deren Schmelzpunkt übereinstimmte oder die einzelnen Produkte wurden nochmals verseift und aufs neue der partiellen Fällung und Krystallisation aus Alkohol unterworfen.

Auf diese Weise erhielt ich folgende Zahlenverhältnisse:

Nr. 1	schmolz	bei	56°,	erstarrte	bei	54° C.
2	„	„	55°	„	„	53°,8
3	„	„	53°,5	„	„	49
4	„	„	52°	„	„	50
5	„	„	50°	„	„	47°,9
6	„	„	50°,5	„	„	48°,3
7	„	„	51°	„	„	49
8	„	„	51°	„	„	49
9	„	„	52°	„	„	50
10	„	„	54°	„	„	51
11	„	„	54°	„	„	51
12	„	„	52°	„	„	50.

Die letzten Portionen 10, 11 und 12 waren etwas gelblich gefärbt.

Nr. 1 wurde wiederum der partiellen Fällung unterworfen und lieferte ein Produkt mit dem Schmelzpunkt 58°; Erstarrungspunkt 55°,5. Das erhaltene Product derselben Procedur ausgesetzt, ergab eins mit dem Schmelzpunkte 59°,5; Erstarrungspunkt 57. Das nächstfolgende hatte denselben Schmelz- und Erstarrungspunkt. Zu weitern Versuchen war die vorhandene Menge der Substanz Nr. 1 mittlerweile zu gering geworden.

Ich unterwarf nun die übrigen Substanzen derselben Procedur konnte aber keinen höheren Schmelzpunkt wie 55°,5 erhalten. Ja bei Vereinigung der unter 5, 6, 7 und 8 erhaltenen Portionen sank er sogar bis auf 49°,5 mit dem Erstarrungspunkt 48°.

Digitized by Google

Den erhaltenen Schmelzpunkten und analytischen Belegen zufolge haben wir es im vorliegenden Falle wahrscheinlich mit einem Gemische von mehr als 2 Fettsäuren zu thun, denn gegen die Annahme, dass die erhaltenen Fettsäuren nur aus Palmitin- und Myristinsäure beständen, spricht der bei den Analysen etwas höher gefundene Kohlenstoffgehalt. Andrerseits sprechen die Schmelzpunkte gegen die Annahme, dass nur Stearin- und Palmitinsäure vorhanden. Legenwir die von Heintz aufgestellte Tabelle über die Schmelzpunkte von Gemischen der Stearin- und Palmitinsäure vergleichend zu Grunde, so finden wir dass der Schmelzpunkt solcher Gemische nicht unter 55° sinkt (30 Theile Stearinsäure 70 Theile Palmitinsäure). Ich glaube somit wohl einigermassen berechtigt zu sein, die im Mezereonöl gefundenen festen Säuren als ein Gemisch von Stearin-, Palmitin- und Myristinsäure anzusehen. Was die Menge anlangt, so ist (nach Mulder, Chem. der austrocknenden Oele S. 44) eine genaue quantitative Trennung von den flüssigen Fettsäuren nicht gut möglich, doch glaube ich der Wahrheit nahe zu kommen, wenn ich dieselbe, wie schon früher gesagt, auf höchstens 10% im Oele annehme.

Ehe ich zu den flüssigen Fettsäuren übergehe, will ich noch auf die analytischen Resultate einiger Chemiker in Bezug auf die festen Säuren in fetten Oelen hinweisen.

So fand Sacc (Annal. Ch. Pharm. Bd. 51, S. 219) bei Untersuchung des Leinöls eine feste Säure, die er Margarinsäure nannte. Den Schmelzpunkt giebt er zu 60° an und erhielt bei der Elementaranalyse der Säure : C = 75, 8; H = 11, 5; O = 11, 7; bei der Analyse des Silbersalzes : C = 54, 2; H = 8, 6; O = 7, 8; AgO = 29, 4.

Schüler, (Ann. Ch. Pharm. B. 101) der das Leinöl ebenfalls untersuchte, richtet sein Hauptaugenmerk auf die Leinölsäure; die feste hält er für Palmitinsäure. Mulder (Chemie der austrocknenden Oele S. 72) erhielt aus Mohnöl eine Säure, die bei 53,25 schmolz, und bestimmte sie als Myristinsäure; aus einer andern Sorte Mohnöl erhielt er auch Palmitinsäure und aus einer dritten Laurin- und Myristinsäure.

Digitized by Google

Flüssige Fettsäure (Linoleïnsäure).

Wie schon oben bemerkt, war die Trennung der festen und flüssigen Säuren durch Aether keine vollständige. Der ätherische Auszug der Bleiseife enthielt vielmehr noch immer kleine Antheile der festen Säure. Durch partielle Fällung wurden diese Antheile fester Säure möglichst entfernt, die rückbleibende flüssige Säure an Natron gebunden in Wasser gelöst und mittelst Chlorcalcium zersetzt. Die körnige, von anderen Verbindungen durch mehrmaliges Vertheilen im Wasser und Waschen mit warmem Wasser gereinigte und zwischen Fliesspapier getrocknete Kalkseife wurde hierauf mit kaltem Aether ausgezogen. Da frühere Versuche gezeigt hatten, dass in Folge von wiederholtem Ausziehen und Nachwaschen mit viel Aether auch Antheile der festen Säure mit in Lösung gingen, (eine Beobachtung, die auch Mulder gemacht) so wurde diesmal nur soviel Aether angewandt, dass der Aether mit der Kalkseife nach einigen Stunden Stehen eine dünne syrupartige Masse bilden konnte. Das farblose ätherische Filtrat wurde mit verdünnter kalter Salzsäure zersetzt; die ätherische Säurelösung von der Calciumchloridlösung getrennt, erstere mit ausgekochtem kaltem Wasser mehrmals gewaschen und der Aether im Kohlensäurestrome verjagt.

Bei der grossen Neigung der freien Säure Sauerstoff aufzunehmen, was leicht an Farbe und Geruch erkannt wird, gelang es mir trotz angewandter Vorsicht, d. h. trotz möglichsten Ausschlusses der atmosphärischen Luft nicht, die Säure vollkommen rein, d. h. ungefärbt zu erhalten. Ich stellte mir desshalb das Barytsalz dar, welche Verbindung mir auch gelang durch mehrmaliges Lösen in Aether als eine vollkommen weisse, körnige Masse zu erhalten. Diese Darstellung gelang mir nur mit Aufwendung von viel Aether. Alkohol eignet sich nicht dazu (siehe in dieser Hinsicht auch Schüler, Untersuchung der Leinölsäure, Annalen der Chem. und Pharm. CI. S. 254) da beim geringsten Erwärmen die Verbindung zu einer harzartigen Masse schmilzt, von der sich nur wenig löst.

Digitized by Google

Von dieser Baryt-Verbindung verwandte ich einen Theil zur Bestimmung des Baryum-Gehaltes; aus einem andern versuchte ich durch Lösen in Aether, Zersetzen mit reiner, verdünnter Salzsäure und Verdunsten der von Salzsäure durch vieles Waschen gereinigten Aetherlösung im Kohlensäurestrome und schliesslich über Schwefelsäure im Vacuum die reine Säure darzustellen.

Eigenschaften. Die so erhaltene Säure war anfangs von lichtgelber Farbe, färbte sich jedoch, dem Lichte und der Luft ausgesetzt, allmählich röthlich; rascher geschah dies und zwar unter Zunahme des Gewichts, wenn man sie auf einem Uhrglas längere Zeit offen hinstellte, wobei sie zugleich dickflüssig und zäh wurde. Auf Glas gestrichen, bildete sie nach einigen Tagen einen gallertartigen Ueberzug, auf Holz trocknete sie firnissartig ein, sehr rasch bei Anwesenheit von Bleioxyd. Sie reagirte deutlich sauer und blieb bei — 16° C. noch flüssig. Leitete man einige Zeit salpetrige Säure hindurch, so verwandelte sie sich in eine gelbrothe dickflüssige Masse, die jedoch selbst einige Grade unter 0° abgekühlt, noch nicht starr wurde. Concentrirte Salpetersäure verwandelte sie rasch unter Entwickelung von Stickoxydgas in ein rothes Harz von ölartigem und zugleich etwas aromatischem Geruch. Verdünntere Säure bewirkte diese Veränderung erst nach längerem Kochen.

Die so erhaltenen Resultate stimmen mit den Eigenschaften der Linoleinsäure, welche Schüler und Mulder beschrieben haben, ziemlich genau überein. (Die rothe oxydirte Säure nennt Mulder Linoxysäure und giebt ihr die Formel = $C^{32}H^{25}O^{9}$.)

Von einer Elementar-Analyse meiner erhaltenen Säure stand ich desshalb ab, um so mehr, als einestheils das Material ungenügend und anderntheils sich allmählich oxydirt hatte. Ich machte somit nur einige Barytbestimmungen von dem bei der Bereitung der Linoleinsäure zurückbehaltenen Barytsalz.

I. 0,192 Grm. über Schwefelsäure im Vacuum getrocknetes Barytsalz ergaben:

0,0669 $BaSO^4$ = 34,84% $BaSO^4$ = 20,4% Ba.

II. 0,2155 Grm. ebenso behandeltes Baryumsalz ergaben = 0,07515 $BaSO^4$ = 34,87% $BaSO^4$ = 20,51 Ba.

III. 0,1836 Grm. desgl. ergaben = 0,0639 $BaSO^4$ = 34,83% $BaSO^4$ = 20,48 Ba.

Vergleichen wir diese erhaltenen Zahlen mit der Zahl, welche linoleinsaurer Baryt erfordert, nemlich:

Berechnet.			Gefunden.		
16 C	= 192,0 =	60,09	—	—	—
27 H	= 27,0 =	8,45	—	—	—
2 O	= 32,0 =	10,02	—	—	—
Ba	= 68,5 =	21,44	20,4	20,5	20,48
	319,5 =	100,00			

so finden wir, dass die Menge des gefundenen Baryums zu niedrig ist. Dies kann 2 Gründe haben:

1) Ist die Linoleinsäure eine schwache Säure, welche möglicherweise leicht saure Salze bildet.

2) Was wahrscheinlicher ist, neben der Linoleinsäure befindet sich als 2. Säure die Elainsäure oder Oleinsäure. Wenn Mulder die Quantität dieser im Leinöl anwesenden Säure auf ungefähr 10% annimmt, so lässt sich zufolge der langsamen Art und Weise des Austrocknens des Mezereonöles der Schluss ziehen, dass sie in letzterem Oele in grösserer Menge vorhanden ist, als im Leinöl. Nehmen wir beispielsweise im Mezereonöl gleiche Theile Linolein- und Oleinsäure an, so erfordern diese genau 20,52 Baryum, eine Menge, die mit der von mir gefundenen übereinstimmt.

Obwohl für dies Letztgesagte mir allerdings nichts als die Barytbestimmung und das Verhalten des Oeles beim Eintrocknen zur Seite steht, so dürfte doch, wenn ich mir schliesslich erlaube, das Mezereonöl als eine Verbindung bestehend aus

10 Proc. Stearin, Palmitin und Myristin
90 „ Linolein und gewöhnlichem Olein

zu bezeichnen, dieser Ausspruch der Wahrheit sehr nahe kommen. Ein so zusammengesetztes Oel würde in 100 Theilen enthalten müssen:

Digitized by Google

Berechnet.	Gefunden.	
C = 77,32	= C = 76,69	siehe anal. Beleg weiter oben.
H = 11,27	= H = 11,05	
O = 11,41	= O = 12,26	
100,00	100,00	

B. Quantitative Untersuchung der Pressrückstände.

Erst im Laufe der Untersuchung des fetten Oels drängte sich mir die Ueberzeugung auf, dass es nicht unwichtig wäre, die chemische Untersuchung auch auf die Pressrückstände auszudehnen. In Bezug darauf will ich sofort erwähnen, dass ich bei Untersuchung derselben mit wenigen Abänderungen den von Wittstein in seiner Anleitung zur chemischen Analyse von Pflanzen und Pflanzentheilen (Nördlingen 1868), empfohlenen analytischen Gang befolgte. In Hinweis darauf glaube ich denn auch, mich bei Aufzählung der nothwendigen analytischen Operationen möglichst kurz fassen zu dürfen.

I. Bestimmung des Wassergehaltes.

Fünf Gramme der lufttrocknen, durch kaltes Pressen erhaltenen Rückstände wurden zerrieben und in einem vorher genau tarirten Platintiegel in einem mit einem Thermometer versehenen kupfernen Luftbade ungefähr eine Stunde lang einer Temperatur von 120° C. ausgesetzt. Nach Wägung des über Schwefelsäure im Vacuum erkalteten Tiegels wurde die Operation noch zweimal wiederholt.

5 Grm. verloren dabei an Gewicht = 0,427 Grm. Der Wassergehalt der Samenrückstände betrug somit = 8,54%.

II. Behandlung mit Aether.

200 Grm. des lufttrocknen durch kaltes Pressen erhaltenen und zu einem gröblichen Pulver zerriebenen Presskuchens wurden bei mässiger Temperatur so lange mit verschiedenen Portionen Aether behandelt, bis schliesslich eine neue Portion des letzteren nach dem Ausziehen beim Verdunsten auf einem Uhrglas keinen Rückstand mehr hinterliess. Nach dieser

Digitized by Google

Behandlung wogen die zurückgebliebenen lufttrocknen Rückstände = 157,974 Grm. Von diesen wurden 5 Grm. wie bei I. auf den Feuchtigkeitsgehalt geprüft und gefunden, dass derselbe auf die 157,974 Grm. berechnet 21,30 Grm. betrug, mithin blieb als wasserfreier Rückstand (157,974 — 21,300) = 136,674 Grm. Da ich nun den Wassergehalt der Pressrückstände zu 8,54 % bestimmt hatte, was für 200 Grm. = 17,08 Grm. ausmacht, so ergiebt sich aus folgender Rechnung 200 — (136,674 + 17,08), dass 46,246 Grm. oder 23,123 % vom Aether gelöst worden sind.

Die ätherische Lösung, von braungelber Farbe und saurer Reaction, wurde in einem Becherglase an einem mässig warmen Ort der freiwilligen Verdunstung überlassen und nachdem der Aether sich beinahe vollständig verflüchtigt hatte, mit ca. 30 Grm. destillirten Wassers auf dem Wasserbade so lange erhitzt, bis aller ätherischer Geruch verschwunden war. Im Becherglase, worin diese Operation ausgeführt war, liessen sich nach dieser Behandlung zwei verschiedene Schichten und ein Bodensatz unterscheiden, nemlich 1) fettes Oel, 2) eine wässrige Flüssigkeit und 3) theils suspendirt, theils auf dem Boden abgelagert ein weisser, flockiger Körper.

1) Hinsichtlich des fetten Oels, welches nach dem Reinigen 38 Grm. = 19 % betrug, verweise ich auf das früher darüber Gesagte, nur will ich hier bemerken, dass dasselbe harzreicher war, als das durch Pressen erhaltene, dass aber der harzartige Körper, dessen Quantität immerhin sehr gering war, sich nicht vollständig frei von fettem Oel d. h. nicht rein darstellen liess.

2) Die gelblich gefärbte, wässerige Flüssigkeit war von neutraler Reaction und süsslichem Geruch. Nach starkem Eindampfen und mehrtägigem Stehen im Eiskeller hatte sich nichts Krystallinisches ausgeschieden. Eine kleine Probe weiter über dem Wasserbade eingedampft, hinterliess eine braune, syrupartige Masse von süssem, obstartigem (nicht narkotischem) Geruch und einem süssen, hintennach bittern Geschmack. Da eine Prüfung der erhaltenen Masse auf einen Gehalt an

Digitized by Google

Stickstoff negativ ausfiel und alkalische Kupferlösung mit Leichtigkeit davon reducirt wurde, was in Verbindung mit dem süssen Geschmack auf einen Zuckergehalt schliessen lässt, so liegt die Wahrscheinlichkeit nahe, dass der ätherische Auszug einen glykosidartigen Körper (Harz) enthalten habe, dessen chemische Natur jedoch der geringen Menge wegen nicht näher festzustellen gelang.

3) Die Menge des flockenartig ausgeschiedenen weisslichgelben Körpers betrug nach dem Austrocknen in gelinder Wärme 1,320 Grm. Er hatte ganz den beissenden scharfen Geschmack des ursprünglichen fetten Oels, welches letztere ihm auch hartnäckig anhaftete. Mit Weingeist von 70° behandelt, wurde ein rothgelbes Filtrat erhalten, was beim Eindampfen eine gelbe schmierige Masse von Geschmack des ursprünglichen Oeles hinterliess. Auf dem Filter blieb eine graue Masse, die sich zwar in 95% Weingeist, wenn auch sehr schwer zu einer gelblichen Flüssigkeit löste, aber schon beim Erkalten und freiwilligen Verdunsten des Weingeists sich als eine wachsartige Masse ausschied.

Fassen wir das Resultat der durch Aether ausziehbaren Stoffe zusammen, so ergiebt sich, dass dieselben bestanden aus 19% fettem Oel, 4,123% Harz (wahrscheinlich ein Glykosid) und Wachs (Verlust).

III. Behandlung mit Alkohol.

Die nach der Behandlung mit Aether restirenden 136,674 Grm. wasserfreier Substanz, wurden mit Alkohol von 95% drei Tage lang bei einer 70 Grad nicht übersteigenden Temperatur digerirt, darauf einen Tag kalt gestellt, filtrirt und der Rest durch Nachwaschen mit Alkohol vollständig erschöpft.

Es hinterblieben 142,492 Grm. lufttrockner Substanz mit einem Feuchtigkeitsgehalt von 16,76 Grm. Dieser von 142,492 Grm. abgezogen, ergiebt die Summe von 125,732, welche letztere von der ursprünglichen Summe von 136,674 abgezogen, als Summe der durch Alkohol gelösten Stoffe 10,942 Grm. oder 5,471% resultiren lässt.

Digitized by Google

Der dunkel-gefärbte alkoholische Auszug reagirte sauer. Nach Verdunsten des grössten Theils des Alkohol's in gelinder Wärme wurde destillirtes Wasser zugegeben und das Erwärmen so lange fortgesetzt, bis sämmtlicher Weingeist verschwunden war. Gegen Ende dieser Operation trat ein eigenthümlich unangenehmer, entfernt an Häringslake (Trimethylamin) erinnernder Geruch auf.

Da sich nach dem Erkalten ein Theil der gelösten Stoffe ausgeschieden hatte, so wurde der Zusatz von Wasser, Wiedererwärmen und Erkaltenlassen so lange wiederholt, als noch die Flüssigkeit durch Wasserzusatz eine Trübung erlitt. Auf diese Weise hatte sich schliesslich unter der gelblich-gefärbten, süsslich-riechenden und süsslich-adstringirend schmeckenden Flüssigkeit B, ein harzartiger Körper A von schmutzig gelber bis grauer Farbe ausgeschieden.

A. Der harzartige Körper von amorpher Beschaffenheit und grauer Farbe, süsslichem und brennend scharfem Geschmack löste sich beim Behandeln mit 70 % Weingeist nur theilweise mit dunkler Farbe auf (a), zurück blieb eine gelbliche, pulverförmige Masse (b).

a) Ein Behandeln des dunkel gefärbten weingeistigen Filtrat's mit Thierkohle, um etwa anhängende Farbstoffe zu entfernen, blieb erfolglos, insofern nur eine unmerkliche Hellerfärbung eintrat, die jedoch auch darin ihren Grund haben konnte, dass die Kohle hartnäckig Harz zurückbehielt, was ihr nur mit grossen Mengen heissen Alkohols wieder entzogen werden konnte.

Nach dem Verdampfen des Alkohol's resultirten 0,70 Grm. eines braunen Harzes von süsslichem, an Kamillen erinnernde Geruch und scharfem, brennenden Geschmack. Dies Harz ist leicht löslich in Alkohol und Schwefelkohlenstoff, weniger in Benzin, Chloroform, Aether (mit gelber Farbe), fetten und ätherischen Oelen. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit rothbrauner Farbe. In concentrirter Salzsäure und Essigsäure ist es bei gewöhnlicher Temperatur nicht, in der Wärme leichter löslich. Alkalien lösen es leicht; Säuren scheiden es aus dieser alkalischen Lösung anscheinend unver-

Digitized by Google

ändert wieder aus. Wird es mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, so bildet sich unter Entwickelung des bei dem fetten Oel erwähnten eigenthümlich rautenartigen Geruchs eine gelbe klebrige Substanz, welche sich in Weingeist von 95° gar nicht, in Weingeist von 70° wenig löst; dagegen von heissem Wasser aufgenommen wird. Da die Möglichkeit nicht ausgeschlossen war, dass sich bei dieser Behandlung, wenn das Harz glykosidischer Natur war, Zucker gebildet haben konnte, so wurde nach Neutralisation dieser wässerigen Lösung mit Baryumcarbonat, Filtration und Abdampfen bis fast zur Trockne der Rückstand mit 95% Alkohol ausgezogen.

Die erhaltene Lösung trübte sich zwar auf Zusatz von Aether und die nach Abdampfen derselben und Lösen in Wasser erhaltene Flüssigkeit reducirte auch, aber höchst unbedeutend und erst nach längerer Zeit, die alkalische Kupferlösung, allein die Anwesenheit von Zucker konnte nicht genau constatirt werden. Dagegen dürfte die Annahme, dass das Mezereon- oder Seidelbastöl der Anwesenheit dieses Harzes die scharfen und reizenden Eigenschaften verdanke, mehr Wahrscheinlichkeit für sich haben. Eine genauere, als die hier angegebene Feststellung der chemischen Natur des Harzes, so wie eine Elementaranalyse waren wegen der geringen Menge desselben nicht ausführbar; doch sei noch bemerkt, dass eine Prüfung auf etwaigen Phosphorgehalt (siehe die Angaben von Gmelin und Bär) negativ ausfiel.

b) Der Rückstand, welcher nach dem Behandeln mit Weingeist von 70% hinterblieben war (siehe bei A), wurde etwa in der zehnfachen Menge heissen Weingeists von 95% gelöst und die rothgelbe Lösung mit Thierkohle längere Zeit digerirt. Aus der heiss filtrirten, nunmehr lichtgelben Flüssigkeit schieden sich, nachdem der Weingeist bis zur Hälfte abgedampft war, nach zwölfstündigem Stehen sternförmige Aggregate von seidenglänzenden, äusserst zarten, nadelförmigen Krystallen aus, welche unter dem Mikroskop betrachtet nur wenig mit einer gelben amorphen Substanz verunreinigt waren. Durch Umkrystallisiren aus Weingeist erhielt ich sie vollständig rein.

Digitized by Google

In der Annahme, dass ich es wahrscheinlicherweise mit Daphnin zu thun hätte, prüfte ich sofort die erhaltenen Krystalle auf die das Daphnin charakterisirenden Reactionen. Hierbei zeigte sich jedoch, wenn auch die eine oder andere Reaction mit der des Daphnin's Aehnlichkeit hatte, eine grosse Verschiedenheit zwischen beiden Körpern, namentlich, was das Verhalten gegen verdünnte Schwefelsäure anlangt; der erhaltene Körper lieferte keine Spaltungsproducte, wie das Daphnin, was bekanntlich dabei in Daphnetin und Zucker zerfällt. Auch von dem von Sommer näher untersuchten Umbelliferon, mit dem der erhaltene Stoff, wie ich bei den Eigenschaften desselben später erwähnen werde, beim Erhitzen den charakteristischen Geruch nach Tonkasäure gemein hat und der auf eine gewisse Verwandtschaft zwischen beiden schliessen lässt, unterscheidet er sich in mehrfacher Hinsicht, so dass ich es also mit einem neuen organischen Stoff zu thun hatte, welchen ich in Berücksichtigung der älteren Benennung der Seidelbastfrüchte mit dem Namen „Coccognin“ bezeichnen will.

Eigenschaften desselben. Das Coccognin bildet im reinem Zustande ein weisses Pulver, welches unter dem Mikroskop betrachtet, deutlich nadelförmige, seidenglänzende Krystalle erkennen lässt. Es löst sich leicht in Weingeist, sehr schwierig dagegen in heissem Wasser. (Unterschied von Daphnin, welches sich nach Zwenger leicht in heissem Wasser löst); die Lösung reagirt neutral. In kaltem Wasser ist es unlöslich, desgleichen im Aether (Unterschied von Umbelliferon). Alkalien lösen das Coccognin mit gelber Farbe (aber nicht so leicht, wie sich das Daphnin nach Zwenger darin lösen soll); die alkalische Lösung wird durch Stehen an der Luft, rascher durch Erwärmen, rothbraun. Neutrales Bleiacetat brachte keine Veränderung hervor, dagegen erzeugte basisches Bleiacetat, ähnlich wie bei Daphnin, beim Erhitzen einen gelben Niederschlag. Beim vorsichtigen Erhitzen im Platinlöffel schmelzen die Krystalle anfangs zu einer farblosen Flüssigkeit, welche sich bei vorsichtig fortgesetztem Erwärmen unter Entwicklung eines angenehmen, Tonkasäure und Weichselholz ähnlichen Geruchs

Digitized by Google

verflüchtigt, ohne den geringsten Rückstand zu hinterlassen. Aus diesem Verhalten den Schluss ziehend, dass das Coccognin sublimirbar sei, versuchte ich einige Grane vermittelst sehr vorsichtigen Erhitzens einer Sublimation zwischen zwei Uhrgläschen, die mit einer Klammer zusammengehalten wurden, zu unterwerfen. Ich erhielt auf diese Weise ein schön krystallisirtes Sublimat, welches, so weit mir dies möglich war zu constatiren, dieselben Eigenschaften und Reactionen, wie das ursprüngliche Coccognin zeigte; während eine amorphe gelblich gefärbte Masse im untern Uhrgläschen zurückblieb. Ich muss hier sofort einschalten, dass die Menge des anfänglich erhaltenen reinen Coccognin's, welche annähernd 0,8 Grm. betrug, weder zu obigen Reactionen, noch zu weiterer Prüfung, wohin ich insbesondre eine Elementaranalyse rechne, ausreichte. Ich war somit gezwungen, mir aus dem Rest der noch vorhandenen Samenrückstände neues Coccognin darzustellen und zwar geschah dies auf folgende Weise.

Darstellung des Coccognin's.

Aus den Samen-Pressrückständen wurde durch mehrmaliges Behandeln mit Schwefelkohlenstoff vollständig alles fette Oel entfernt; der getrocknete Rückstand darauf dreimal mit 95% Alkohol in der Wärme ausgezogen und von den Auszügen der Alkohol abdestillirt. Aus diesem alkoholischen Extract entfernte ich durch Digestion mit 70% Weingeist den grössten Theil des harzartigen Körpers; den Rückstand, der das Coccognin enthielt, löste ich in 95%, kochenden Alkohol, aus welcher Lösung sich das Coccognin beim Erkalten krystallinisch abschied und durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigt wurde.

Auf diese Weise erhielt ich zwar eine etwas grössere Menge Coccognin, immerhin jedoch keine so genügende, um die chemische Natur des Körpers allseitig, wie dies nothwendig, festzustellen. Selbst zur Elementaranalyse konnte ich, wie aus den Belegen ersichtlich, nur so geringe Mengen verwenden, dass die bei denselben erhaltene Diffe-

Digitized by Google

renz, hinsichtlich des Kohlenstoffgehaltes leicht ihre Erklärung findet.

Da mir leider kein Material mehr zu Gebote stand, so muss die nähere Feststellung des Coccognin's in der Classe der aromatischen Verbindungen, wozu es allem Anscheine nach gehört, einer späteren Untersuchung vorbehalten bleiben.

Analytische Belege.

I. 0,054 Grm. des bei 100° getrockneten Coccognin's ergaben:

$$0{,}1214\ CO^2 = 0{,}0351\ C = 61{,}3\%$$
$$0{,}0271\ H^2O = 0{,}003\ H = 5{,}6\ „$$

II. 0,048 Grm. ebensolches ergaben:

$$0{,}1054\ CO^2 = 0{,}2874\ C = 59{,}8\%$$
$$0{,}0234\ H^2O = 0{,}0026\ H = 5{,}5\ „$$

Aus diesen erhaltenen Zahlen berechnet sich für Coccognin die Formel = $C^{20}H^{22}O^8$, wie folgt:

	Berechnet.	Gefunden.	
20 Atome C = 240 =	61,5	61,3	59,8
22 „ H = 22 =	5,6	5,6	5,5
8 „ O = 128 =	32,9	33,0	34,7
390 =	100,0	100,0	100,0.

Da diese Zahlen weder mit den beim Daphnin noch Umbelliferon gefundenen in Einklang zu bringen sind, so dürfte unter gleichzeitigem Hinweis auf die Reactionen die Nicht-Identität dieser genannten Körper mit dem Coccognin klar dargelegt worden sein. Allerdings deutet der, sowohl dem Coccognin wie Umbelliferon, beim Erhitzen auftretende eigenthümliche Geruch nach Tonkasäure auf eine gewisse Verwandtschaft zwischen beiden hin. Dagegen scheint eine solche in Betreff des Daphnin's nicht zu bestehen. Was letzteres betrifft, so erlaube ich mir hier die Bemerkung einzuschalten, dass ich schon gleich anfangs nach Entfernung des fetten Oels einen Theil der Rückstände auf Daphnin nach der von Zwenger angegebenen Methode, aber erfolglos untersucht hatte.

Digitized by Google

B. Da sich aus der beim Alkohol-Auszuge erhaltenen wässerigen Flüssigkeit nach starkem Eindampfen und mehrtägigem Stehen im Eiswasser nichts Krystallinisches ausgeschieden hatte, so unterwarf ich dieselbe zur näheren Feststellung der noch darin enthaltenen Körper, wie Alkaloïde, Glykoside, Säuren etc. verschiedenen Reactionen, die ich in Hinweis auf Wittstein's systematischen Gang, wo sie Seite 316 und folgende ausführlich angegeben sind, um desswillen hier übergehen will, weil sich ausser einem nicht näher festzustellenden Bitterstoffe nur noch Aepfelsäure in geringen Mengen darin nachweisen liess.

IV. Behandlung mit kaltem Wasser.

Die mit Weingeist und Aether erschöpfte Substanz wurde mit kaltem Wasser übergossen, mehre Tage macerirt und durch Koliren der flüssige Theil von dem festen getrennt. Eine Filtration der braungefärbten, etwas schleimigen Flüssigkeit ging nur sehr schwierig von statten. Amylon war nicht darin nachzuweisen, dagegen gab sich neben etwas Farbstoff, ein Gehalt an Gummi, Proteïnstoffen (Eiweisskörpern) und Salzen kund, deren quantitative Menge, insbesondre der beiden letztgenannten in den Seidelbastfrüchten, ich, wie ich später anführen werde, aus dem Stickstoffgehalt und der Asche der Früchte zu ermitteln suchte.

V. Behandlung mit kochendem Wasser.

Die vom vorigen Auszug zurückgebliebene Substanz wurde der Behandlung mit kochendem Wasser unter beständigem Umrühren unterworfen und die erhaltene wässerige Lösung durch Koliren und Auspressen vom festen Rückstand getrennt. Die Flüssigkeit, durch Abdampfen concentrirt, war von brauner Farbe, neutraler Reaction, und schwachem, faden Geschmack. Mit Jod konnte auch in dieser Flüssigkeit keine Reaction auf Amylon wahrgenommen werden, woraus auf die gänzliche Abwesenheit dieses Pflanzenreservestoffs in den Mezereonfrüchten geschlossen werden muss. Da die Reactionen mit Eisenchlorid, Gerbsäure, Bleiacetat und so weiter

Digitized by Google

kein anderes Resultat als im kalten Auszug ergaben, so sei hier nur noch bemerkt, dass nach dem Trocknen bei 110° und dem Wägen es sich ergab, dass kaltes im Verein mit kochendem Wasser aus der vorher durch Aether und Weingeist erschöpften Substanz 31,26 Grm. oder 15,63 % aufgenommen hatte; mithin ein in Aether, Weingeist und Wasser unlöslicher Rückstand von 47,236 % resultirte.

VI. Destillations-Resultate.

Wenn das Resultat einer Prüfung der Pressrückstände auf ätherisches Oel vermittelst Destillation auch gerade nicht vollständig negativ genannt werden kann, weil das Destillat einen eigenthümlichen süsslichen Geruch und Geschmack besass (auch das frisch gepresste Oel hatte einen eigenthümlichen an Canthariden erinnernden Geruch), so konnte doch die im Destillat befindliche Menge eines flüchtigen Stoffs, kaum mit dem Namen „Spuren“ bezeichnet werden. Ganz resultatlos blieben die Destillationen mit alkalischem, wie mit saurem Wasser, ebenso ein Versuch durch Gährung ein flüchtiges, scharfes Oel zu erhalten.

VII. Bestimmung der Eiweissstoffe in den Seidelbast-Früchten.

An Albuminaten (Proteïnstoffen) schienen die Früchte im Allgemeinen ziemlich reich zu sein. Da ihre Trennung und Einzelbestimmung mir nicht gerade sehr wesentlich erschien und die meisten unter ihnen fast ein und dieselbe procentische Zusammensetzung, was namentlich den Stickstoffgehalt anlangt, besitzen, so habe ich den Stickstoffgehalt der Früchte quantitativ bestimmt und aus diesem die Menge der Albuminate berechnet, bei welcher Berechnung ich den Gehalt derselben an Stickstoff zu 16 % annahm.

Zu angegebenem Zwecke wurden die gepulverten und bei 100° getrockneten Früchte einer Verbrennung mit Natron-Kalk unterworfen, das gebildete Ammoniak in Salzsäure geleitet und aus dem mit Platinchlorid erhaltenen Niederschlage von Chlorplatinammonium der Gehalt an Stickstoff berechnet.

Digitized by Google

Analytische Belege

I. 1,0445 Grm. Substanz gaben
= 0,5206 Chlorplatinammonium = 0,03264 N oder 3,12%.

II. 1,1460 Grm. Substanz gaben
= 0,5689 Chlorplatinammonium = 0,03567 N oder 3,11%.

Diese 3,12% Stickstoff entsprechen 19,5% Proteïnstoffen (Albuminaten).

VIII. Bestimmung der Aschenbestandtheile.

Durch Einäschern von 5,1895 Grm. der gepulverten und bei 100° getrockneten Früchte (nicht Press-Rückstände) erhielt ich 0,2835 Asche, entsprechend 5,46% Asche.

Von dieser Asche erwiesen sich 41,82% in Wasser löslich; 42,98% in Salzsäure löslich; unlöslich in beiden 15,20%.

Die quantitative Bestimmung nach den bekannten Methoden ausgeführt, ergab folgende Zahlenverhältnisse:

Kali	= 27,32%.
Thonerde mit Eisenoxyd	= 19,13 „
Magnesia	= 8,3 „
Kalk	= 7,99 „
Kohlensäure	= 22,40 „
Phosphorsäure	= 8,15 „
Schwefelsäure	= 2,18 „
Kieselsäure (aus d. versch. Lösungen)	= 4,27 „
	99,47 „

Schlussfolgerungen.

Fassen wir die Resultate dieser Untersuchung der Seidelbastfrüchte kurz zusammen, so ergiebt sich, dass dieselben in 100 Theilen bestehen aus

1) Aetherischem Oel	Spuren.
2) Fettem, trocknenden Oel	31,00%.
3) Harz und Wachs in Aether löslich	3,58 „
	34,58 „

Digitized by Google

4)	Scharfem Harz in Weingeist löslich	0,32 %.
5)	Coccognin	0,38 „
6)	Proteïnstoffen	19,50 „
7)	Schleim, Gummi, Pflanzensäuren, (namentlich Aepfelsäure), Bitterstoff, Farbstoff und Cellulose	32,37 „
8)	anorganischen Salzen (Asche)	5,46 „
9)	Wasser	7,39 „
	Summa	65,42 „
	Dazu von voriger Seite	34,58 „
	In Summa	100,00 „

Diese Resultate bestätigen nur zum Theil die der früheren Autoren; am nächsten kommen sie den Resultaten, welche Gmelin und Bär erhalten haben, mit Ausnahme des Daphnin's, an dessen Stelle „Coccognin" getreten und weiterer Berücksichtigung, dass jene die Rinde, ich die Früchte untersuchte. Von den Resultaten, die Celinsky und Willert bei der Untersuchung der Früchte erhalten haben, weicht meine Untersuchung hinsichtlich des Amylongehaltes ab, dessen Vorkommen in den Früchten meinerseits nicht nachgewiesen werden konnte. Was schliesslich die Beantwortung der Eingangs dieser Abhandlung erwähnten Frage betrifft, ob das dem sogen. Baunscheidt'schen Heilverfahren zu Grunde liegende Oel nicht das Oel der Früchte des Seidelbastes sei, so liegt kein Grund vorhanden, die Frage verneinend zu beantworten, insofern das Oel der Seidelbastsamen nicht allein eine ähnliche, wenn nicht ganz gleiche Wirkung hervorruft, sondern auch von den bei der Frage angegebenen Oelgemischen seiner äusseren Beschaffenheit nach nicht sehr abweicht.

THESEN.

1) Die fetten Oele in den Pflanzen sind Reservestoffe und mit Rücksicht auf ihren Hauptzweck physiologisch gleichwerthig mit dem Stärkemehl und den Zuckerarten.

Digitized by Google

2) Das Verhalten des „Coccognin's“ lässt vermuthen, dass dasselbe zu den aromatischen Substanzen gehört.

3) Jede Function im Pflanzenleben ist in bestimmte Temperaturgrenzen eingeschlossen, innerhalb deren sie allein stattfindet.

4) Der wichtigste Stoff für die Assimilation und den Stoffwechsel im Pflanzen- wie auch im Thierleben ist das sogenannte Protoplasma.

5) Die Athmung der Pflanzen geschieht ähnlich wie bei den Thieren durch Aufnahme von Sauerstoff und Aushauchen von Kohlensäure.

6) Die Annahme, dass die Spaltöffnungen der Blätter (Stomata) die Athmungsorgane der Pflanzen seien, ist nicht begründet.

7) Das Verhalten der trocknenden Oele macht es wahrscheinlich, dass die Linoleïnsäure in wechselnder Menge in ihnen vorkommt.

8) Die Wirkung der sogen. Bantingscur beruht auf einer einseitigen und desshalb unvollkommenen Ernährung des menschlichen Körpers und hat, zu lange fortgesetzt, gesundheitsschädliche Folgen.

Quantitative Analyse eines Peruguano's.

Mitgetheilt von Prof. Dr. H. Ludwig in Jena.

Derselbe stammte aus der Sammlung des verstorbenen Prof. der Mineralogie Dr. Gustav Suckow hier und wurde unter meiner Leitung von meinem Assistenten H. Höhn mit grosser Sorgfalt analysirt.

Bestimmung des Wassergehaltes.

1,0 Grm. hinterliess nach dem Trocknen bei 100° C. 0,739 Grm. Trockensubstanz; Verlust an Wasser also: 0,261 Grm. = 26,1 %.

Bestimmung des Glührückstandes:

1,0 Grm. hinterliess nach dem Einäschern 0,351 Grm. = 35,1 %.

Digitized by Google

Bestimmung der in HO löslichen Bestandtheile.

5,00 Grm. mit heissem Wasser ausgezogen ergaben nach dem Verdunsten der Lösung an Trockensubstanz (bei 100° C.) 2,085 Grm. = 41,7%.

Bestimmung der Phosphorsäure, des Kalkes und des Sandes.

Die Asche von 1,0 Grm. mit HCl zur Trockne verdampft und mit HO und wenig HCl wieder aufgenommen, hinterliess unlöslich 0,062 Grm. = 6,2% Sand und Thon (mit Spuren löslicher SiO^2). Die Lösung fast neutralisirt und mit essigsaurem Natron zum Sieden erhitzt, ergab: Fe^2O^3, PO^5 = 0,042 Grm., entsprechend 0,0197 PO^5; Al^2O^3, PO^5 = 0,008 Grm., entsprechend 0,0046 PO^5; 0,0034 Al^2O^3 = 0,34% Al^2O^3 und 0,0223 Fe^2O^3 = 2,23% Fe^2O^3. Das Filtrat mit oxals. Ammoniak gefällt, ergab nach dem Glühen des Niederschlages an CaO, CO^2 = 0,142 Grm. = 0,0795 Grm. CaO = 7,95%. Das Filtrat von der Fällung des Kalkes mit H^3N versetzt, gab nur geringe Mengen von $2MgO, H^4NO, PO^5$, wesshalb sämmtliche noch vorhandene PO^5 sogleich mit MgO, SO^3 und H^3N gefällt wurde. Es wurde erhalten: $2MgO, PO^5$ = 0,121 Grm. = 0,0774 Grm. Gesammtmenge der PO^5 demnach: 0,0197 + 0,0046 + 0,0774 = 0,1017 Grm. = 10,17%.

Bestimmung des Ammoniak's.

1,0 Grm. Substanz wurde mit überschüssiger Natronlauge gekocht und das entweichende Ammoniak in titrirter SO^3 aufgefangen: 80 C.C. der vorgeschlagenen SO^3 (1 : 0,004) brauchten zur Sättigung noch 49,2 C.C. Normalnatronlösung. Gesättigt waren demnach durch H^3N 30,8 C.C., diese entsprechen aber 0,1632 Grm. NaO, CO^2 = 0,05236 H^3N = 5,236% H^3N.

Bestimmung des Gesammtstickstoff's.

1,0 Grm. Substanz wurde mit Natronkalk geglüht und das entweichende H^3N in titrirter SO^3 aufgefangen. 80 C.C. der Normalschwefelsäure (1 : 0,004) brauchten zur Sättigung noch 12,8 C.C. Normalnatronlösung. Gesättigt waren demnach durch H^3N = 67,2 C.C. Diese entsprechen aber 0,35616 NaO, CO^2 = 0,1142 H^3N = 11,42% H^3N = 9,408% N.

Digitized by Google

Bestimmung der Harnsäure:

5,0 Grm. Substanz wurden mit Natronlauge gekocht bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruches, das Filtrat mit HCl angesäuert und der nach 24 stündigem Stehen krystallinisch gewordene noch etwas braun gefärbte Niederschlag nach völligem Auswaschen bei 100° C. getrocknet. Es wurden erhalten 0,496 Grm. = 9,92 % Harnsäure.

Bestimmung der Oxalsäure.

Die Hälfte des wässrigen Extractes von 5,0 Grm. Substanz wurde mit Essigsäure angesäuert und mit CaCl gefällt. Es wurde erhalten: an $CaO,C^2O^3 + HO$ (bei 100° C. getrocknet, aber noch gelb gefärbt) = 0,330 Grm., entsprechend 0,2034 = 8,136 % $C^4O^6 + 2HO$. Nach schwachem Glühen hinterblieben an CaO,CO^2 = 0,213 Grm. Diese entsprechen 0,1926 $CaO,C^2O^3 + HO$ = 7,668 % $C^4O^6 + 2HO$.

In der andern Hälfte des wässrigen Auszuges wurden Kali und Natron in nicht ganz unbedeutender Menge nachgewiesen, indem die Lösung mit Bleizucker gefällt, das Filtrat mit HS vom überschüssigen Blei befreit, die Lösung eingedampft und die rückständige Masse geglüht wurde. Es hinterblieben die Alkalien theils an CO^2, theils an Cl und SO^3 gebunden.

Zusammenstellung:

100 C.C. des Guano's wogen 73,25 Grm.

Wassergehalt	= 26,1 %.
Aschengehalt	= 35,1 „
In Wasser lösliche Bestandtheile	= 41,7 „
Sand und Thon (mit Spuren löslicher SiO^2)	= 6,2 „
Phosphorsäure	= 10,17 „
Ammoniak	= 5,236 „
Oxalsäure	= 7,668 „
Harnsäure	= 9,92 „
Kalk	= 7,952 „
Gesammtstickstoff	= 9,408 „
Thonerde	= 0,34 „
Eisenoxyd	= 2,23 „

Auf Salze berechnet.

100 Gewichtstheile Guano enthalten:

	Procente.
Phosphors. Kalk = $3\,CaO, PO^5$	= 14,67
„ Ammoniumoxyd = $2\,H^4NO, HO, PO^5$	= 6,41
Oxalsaures Ammoniumoxyd = $2\,H^4NO, C^4O^6$	= 10,55
Saures harnsaures Ammoniumoxyd = $H^4NO, HO, C^{10}H^2N^4O^4$	= 7,55
Freie Harnsäure	= 3,06
Chloride und Sulfate von NaO und Kali	= 14,23
Al^2O^3	= 0,34
Sand und Thon	= 6,20
Eisenoxyd = Fe^2O^3	= 2,23
Wasser	= 26,10
Organische Substanzen (Huminstoffe und Verlust u. geringe Menge MgO)	= 8,66
	100,00

Gesammtstickstoff = 9,408 %.
Gesammtmenge d. in Wasser lösl. Theile = 41,7 „
Gesammtasche = 35,1 „

Diese Analyse stimmt gut mit der von D. J. Davy veröffentlichten Analyse eines amerikanischen Guano. (Liebig, Agriculturchemie. 6. Auflage. S. 301.).

Digitized by Google

II. Gerichtliche Chemie und Toxikologie.

Ueber die Verbreitung des Arsens in der Natur.

Vom forensisch-chemischen Standpunkte aus beleuchtet

von Dr. F. L. Sonnenschein, Professor der Chemie in Berlin. *)

Obgleich man im Allgemeinen anzunehmen geneigt ist, dass in forensischer Beziehung die Acten über Vergiftungen mit Arsenik geschlossen und über diesen Gegenstand weitere Diskussionen überflüssig seien, so bietet dieses Thema dennoch immer neue Gesichtspunkte dar, welche, bei der Wichtigkeit des Gegenstandes, dasselbe weiterer Erörterungen nicht unwerth erscheinen lassen.

Diese können sich vorzüglich nur auf die Verbreitung desselben beziehen, da diese nicht stabil ist, sondern, je nach den Aenderungen in der Technik und dem Leben überhaupt, wechselnden Bedingungen unterliegt.

Was die Verbindungen des Arsens betrifft, welche in der Natur vorkommen, so sind diese sehr verbreitet. Es kann angenommen werden, dass den in derselben vorgefundenen phosphorsauren Fossilien stets ein Arsensäure-haltendes entspricht, in welchem der Phosphor gleichsam durch Arsen vertreten ist.

Diese Mineralien sind auch meistens isomorph. So finden wir in den Bleiverbindungen für das phosphorsaure Salz, Grünbleierz das arsensaure, Braunbleierz, Mimetesit. Im Gegen satz zum phosphorsauren Kalk, dem Apatit, kommt arsensaurer Kalk, der Pharmakolith vor. Dem Vivianit entspricht arsen-

*) Als Separatabdruck von dem Herrn Verf. erhalten. *H. L.*

Digitized by Google

saures Eisenoxyd, Skorodit. Für phosphorsaures Kupferoxyd, den Libethenit, kommt der arsensaure Olivenit vor u. s. w.

Wichtiger als die Vertretung des Phosphors durch Arsen ist für vorliegende Betrachtung die des Schwefels durch dasselbe Element, weil vorzüglich hierdurch das Arsen in die verschiedenen Erdschichten gelangt und darin verbreitet wird.

Den geschwefelten Metallen entsprechend findet sich fast stets eine analoge Arsenikverbindung. Dieses ist für vorliegende Frage besonders in Bezug auf den Schwefelkies, in welchem der Schwefel theils partiell, theils vollständig (Arsenikkies, Arsenikalkies) durch Arsen vertreten ist, von besonderer Bedeutung, denn durch Zersetzung dieser Fossilien gelangt arsenige Säure in die Grubenwässer und in die Sinter der Eisen-haltenden Mineralwässer. Walchner hat 1844 zuerst im Ocker der Cannstadter Quelle arsenige Säure nachgewiesen, später wurde dieser Körper fast in allen Quellenniederschlägen dargethan, ja, nach Daubrée soll er sogar im Meerwasser enthalten sein.

Nicht minder ist der Arsengehalt in der Zinkblende hier zu beachten, weil jetzt sehr viel metallisches Zink aus Blende gewonnen wird.

Die Vertretung des Phosphors durch Arsen hat eigentlich mehr ein theoretisches Interesse für Mineralogie und Chemie. Ersteres ist vorhin schon gewürdigt worden, was letztere Disciplin betrifft, so ist der Isomorphismus der künstlich dargestellten phosphorsauren und arsensauren Salze, sowie die Uebereinstimmung des analytisch-chemischen Verhaltens derselben genau studirt. Die entsprechenden Natron- und Magnesiasalze haben gleiche Form, gleiche Zusammensetzung und gleichen Wassergehalt.

Die durch beide erzeugten Silberniederschläge, obgleich in Farbe verschieden (gelb, rothbraun), verhalten sich gegen Salpetersäure und Ammoniak gleich. Der ammoniakalische Magnesianiederschlag entsteht unter gleichen Umständen, hat gleiche Zusammensetzung und gleiches Verhalten. Ja selbst molybdänsaures Ammoniak verhält sich gegen beide Säuren insofern gleich, als es mit beiden übereinstimmende gelbe

Digitized by Google

Niederschläge giebt, mit der einen bei gewöhnlicher Temperatur, mit der anderen bei ca. 80° C.

Diese mehrfach beobachtete Uebereinstimmung der phosphorsauren und arsensauren Verbindungen liessen die früher von Orfila und Couèrbe aufgestellte Behauptung: „dass Arsenik normalmässig in den Knochen vorkomme," für begründet erscheinen. Später, bei Befolgung genauerer und besserer Methoden, hat Orfila, seinen früheren Irrthum erkennend, diese seine Behauptung widerrufen, so dass jetzt mit ihm allgemein angenommen wird, dass in den normalen Knochen derjenigen Individuen kein Arsenik sich vorfindet, denen es nicht bei Lebzeiten auf irgend eine Weise beigebracht worden.

Diese Annahme ist von vielen Chemikern und auch von mir durch zahlreiche genau ausgeführte Untersuchungen ausgegrabener Menschenknochen bestätigt worden.

Nachdem über diesen Punkt jeder Zweifel beseitigt ist, bleibt für unsere Betrachtung noch dasjenige Arsen zu berücksichtigen, welches in der Kirchhoferde vorkommen kann. Dieses Vorkommen ist auf verschiedene Weise zu erklären.

Vielfach gelangt Arsen in die Erde durch die Landleute, welche das Saatkorn mit Arsenik vermischen, um einestheils die Mäuse zu verhindern die Saat zu beeinträchtigen, andererseits die Pilzbildung, den sogenannten Brand in den aufgegangenen Pflanzen zu unterdrücken.

Ausser dieser durch die Bewohner selbst herbeigeführten Vermischung der Erde mit Arsenik kann dieselbe, und zwar bei uns in den meisten Fällen, dadurch entstanden sein, dass das dem Boden innewohnende Eisenoxyd arsenhaltend war. Dieses ist wiederum in seiner Grundursache auf den oben erwähnten Arsengehalt des Schwefelkieses zurückzuführen, aus welchem das im Erdreiche enthaltene Eisenoxyd durch oxydirende Einflüsse grossentheils entsteht.

Auf diese Weise lässt sich das Vorkommen des Arsens auf verschiedenen Kirchhöfen z. B. auf denen von Wollin, Posen etc. erklären.

Digitized by Google

Das von mir auf dem Kirchhofe der Louisenstädtischen Gemeinde von Berlin aufgefundene Arsen muss im Gegensatz zu dem vorhin Gesagten einer anderen Quelle zugeschrieben werden. Hier enthält das Erdreich allerdings auch Eisenoxyd, jedoch stammt dieses nicht von Schwefelkies, sondern von kohlensaurem Eisenoxydul her, wie geognostisch-chemische Beobachtungen gelehrt haben. Die Erde des Kirchhofes enthält, unabhängig vom Eisengehalt, nicht durchweg Arsen. Man findet diese Substanz vorzugsweise nur da, wohin die Dämpfe der benachbarten Sodafabrik durch die herrschenden Winde geführt werden. Dieses führt zu der Annahme, dass die Sodafabrik hier die Quelle des Arsens sei.

Um diese Annahme experimentell zu stützen, habe ich das sonst eisenfreie Terrain in der Nähe von Sodafabriken untersucht. Hier habe ich gefunden, dass dieses im Allgemeinen kein Arsen enthielt, während an denjenigen Stellen, wohin die herrschenden Winde (Nordwest) die Gas-Emanationen der Fabrik hintragen, das Erdreich deutliche Arsenspuren zeigt.

Diese Verunreinigung des Erdreichs durch Arsen, sowie die Verallgemeinerung des Vorkommens dieses Körpers im gewöhnlichen Verkehr beruht auf folgenden Gründen:

Die Schwefelsäure, welche als Basis und Ausgangspunkt der chemischen Industrie betrachtet werden kann, wurde früher aus Schwefel in Substanz und zwar zum grossen Theile aus sicilianischen Schwefel dargestellt. In Folge dessen war die rohe Handelwaare meistens frei von Arsen. Später wurde die zu diesem Fabrikationszweig erforderliche schweflige Säure durch Rösten von Schwefelkiesen gewonnen, eine Methode, welche jetzt ausschliesslich befolgt wird. Schwefelkiese enthalten, wie ich oben schon angeführt habe, stets mehr oder minder Arsen, welches durch den Röstprocess in die entstehende schweflige Säure übergeht und in der daraus dargestellten Schwefelsäure sich ansammelt. Wird nun vermittelst einer solchen Schwefelsäure Kochsalz behufs Erzielung von schwefelsaurem Natron im Sulfatofen zersetzt, so bildet sich Arsenchlorür, das mit den chlorwasserstoffsauren

Dämpfen überdestillirt. Da nun diese Dämpfe sehr schwer vollständig condensirt, auch ihres geringen Werthes wegen von den Fabrikanten wenig geschätzt werden, so entweichen mehr oder minder erhebliche, stets aber nachweisbare Mengen derselben in die Atmosphäre und werden in südöstlicher Richtung niedergeschlagen, wodurch dem dort liegenden Erdreich Arsen mitgetheilt wird. Die resultirende Salzsäure ist sehr stark mit Arsenchlorür verunreinigt, nach Filhol und Lacassin soll dieser Gehalt zuweilen bis zu 0,9 pCt. steigen. Eine solche unreine Salzsäure kommt nun in den Handel und ist die Ursache, dass sehr viele Chemikalien Spuren von Arsen enthalten. Ja es ist sehr schwer, absolut arsenfreie Salzsäure käuflich zu erstehen. Ich habe gefunden, dass die meiste Säure mit Arsen verunreinigt ist und selbst die aus renommirten Officinen als Acidum hydrochloratum purissimum verkaufte Säure enthielt stellenweise Spuren von diesem Körper.

Wenn diese nun auch manchmal verschwindenden Spuren von Arsen für die praktische Verwendung der Säure wenig oder gar nicht in Betracht zu ziehen sind, so können sie dennoch Veranlassung werden, dass Präparate, zu deren Herstellung Schwefelsäure oder Salzsäure zur Verwendung kommt, mit Arsen verunreinigt werden. Auf diesen Umstand ist bei medicinisch gerichtlichen Beurtheilungen besonders Gewicht zu legen, da nach dem vorhergegangenen Gebrauch solcher Präparate in dem Denatus Spuren von Arsen nachgewiesen werden können, ohne dass dieselben auf irgend eine Weise mit einem Verbrechen in Zusammenhang zu bringen wären.

Alle diese Bedenken gewinnen an Bedeutung, wenn es sich um den Nachweis von Arsen handelt in ausgegrabenen Leichen, wo nur noch das Knochen-Skelett übrig geblieben ist.

In solchen Fällen, wo alle Weichtheile verschwunden sind, können nur diejenigen Spuren eines mineralischen Giftes noch nachgewiesen werden, welche sich in den feinen Kanälchen der Knochensubstanz, Haverischen Röhren, abgelagert

Digitized by Google

haben. Obgleich hiernach eine gewisse Gleichartigkeit der Vertheilung des Giftes in dem Skelett anzunehmen wäre, so findet man trotzdem bei Versuchen, dass die Beckenknochen, sowie die benachbarten Rückenwirbel vergifteter Leichen etwas mehr als die übrigen Knochen enthalten, wahrscheinlich desshalb, weil bei der gewöhnlichen Lage der Leichen sich der Inhalt der innern Weichtheile bei dem fortschreitenden Fäulnissprocess auf die darunter liegenden Knochen ergossen hat und von denselben mehr oder minder aufgesogen worden ist.

Da es sich bei Untersuchungen solcher Skelette um den Nachweis von nur Spuren handeln kann, so ist in diesen Fällen mehr noch als in andern die peinlichste Sorgfalt zu empfehlen.

Es ist hierbei zu vermeiden, dass durch die angestellten Operationen Arsen verloren gehen könne, ebenso sehr ist aber auch die Aufmerksamkeit darauf zu richten, dass keine Spur des Giftes durch dieselben in das Object gebracht werde, was nach dem vorhin Gesagten sehr leicht möglich wäre.

Eine Hineinführung von Giftspuren in das Object lässt sich ausschliessen, wenn bei der Untersuchung keine Zeit und Mühe gespart wird, um die absolute Reinheit der anzuwendenden Geräthe, Materialien und Reagentien auf das Unwiderlegbarste wiederholt zu constatiren.

Ein Verlust an Arsenspuren lässt sich nur mit aller Sicherheit vermeiden, wenn folgendes von mir erprobte und vorgeschlagene Verfahren befolgt wird.

Die zerkleinerten Knochen werden in eine unten zugeschmolzene Glasröhre gebracht, welche ca. 10 Mm. Durchmesser und 1 Meter Länge hat.

Darauf werden sie mit concentrirter Salzsäure übergossen, so dass $^1/_3$ des Rohres noch leer bleibt. Nachdem durch gelindes Erwärmen in einem Wasserbade die in den Knochen befindliche Kohlensäure ausgetrieben worden, schmelzt man das obere Ende der Röhre vor dem Gebläse zu.

Digitized by Google

Nun erhitzt man das Rohr in einem Wasserbade bei 100° C. unter häufigem Umschütteln so lange, bis die Knochensubstanz zu einem gallertartigen Brei zergangen ist. Durch die Einwirkung der unter einer starken Spannung sich befindenden Salzsäure-Dämpfe geht die Zersetzung verhältnissmässig rasch vor sich, so dass dieselbe manchmal schon in 8 Tagen vollendet ist, wobei eine Verflüchtigung von Arsenchlorür absolut ausgeschlossen ist.

Nachdem auf diese Weise die Knochenmasse aufgeschlossen ist, wird die Röhre am obersten Ende durch Abfeilen geöffnet, chlorsaures Kali zugefügt und nach Zerstörung der organischen Substanzen wie gewöhnlich verfahren.

Schliesslich will ich noch anführen, dass es für die Untersuchung sehr förderlich ist, die qualitative Analyse mit der quantitativen zu verbinden. Zu dem Ende wird das nach dem entsprechenden Untersuchungsgange aus der Lösung in Schwefelnatrium ausgeschiedene Schwefelmetall in rauchender Salpetersäure oder in dem Chlorsäure haltenden Salzsäure-Gemisch gelöst, Weinsäure und dann Ammoniak im Ueberfluss zugefügt und dann die klare Lösung mit Magnesialösung vermischt und mehre Tage an einem mässig erwärmten Orte stehen gelassen. Der ausgeschiedene aus arsensaurer Ammoniak-Magnesia bestehende Niederschlag wird auf einem gewogenen Filter gesammelt, getrocknet und gewogen, worauf er in Säuren wieder gelöst und zu beliebigen Versuchen im Wasserstoffentwickler verwendet werden kann.

Auf diese Weise bin ich in den Fällen Kruschwitz und Stuart verfahren.

Digitized by Google

Ueber ein neues Reagens auf Strychnin und Verhalten desselben gegen einige andere Pflanzenbasen.

Von Fr. L. Sonnenschein.*)

Nachdem E. Marchand zuerst gezeigt hatte, dass Strychnin, in concentrirter Schwefelsäure gelöst, auf Zusatz einer geringen Menge von Bleihyperoxyd (besonders bei Gegenwart einer Spur von Salpetersäure) zuerst prachtvoll blau, dann rasch violett, roth und schliesslich gelb wird, fand man, dass statt des Bleihyperoxyds auch andere stark oxydirende Körper, als: Braunstein, Kaliumeisencyanid, Chlorsäure, Jodsäure und namentlich Chromsäure, oder ein Gemisch von Kaliumbichromat mit Schwefelsäure, zu demselben Zwecke verwendet werden können.

Ebenso lässt sich die erwähnte Farbenreaction dadurch hervorrufen, dass man eine Auflösung des Strychnins in concentrirter Schwefelsäure in einem Platinschälchen mit dem positiven Pol einer galvanischen Säule verbindet und in die Lösung einen Platindraht bringt, der als negativer Pol derselben Säule dient.

Da die Anwendung einer zu starken Säule hierbei zu vermeiden ist, so genügt hier ein Bunsen'sches Element vollkommen.

Der Versuch mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure liefert jedoch so genaue Resultate, er soll nämlich noch $^1/_{60,000}$ Gran anzeigen, dass derselbe für gewöhnliche Fälle zum Nachweis des Strychnins als vollständig genügend betrachtet werden kann, und die übrigen Versuche nur eine nebensächliche Bedeutung zur Vervollständigung des Nachweises haben.

So sehr ich die erwähnte Reaction vermittelst Kaliumbichromat und Schwefelsäure im Allgemeinen als vollständig ausreichend anerkenne, so ist dieselbe jedoch von Umständen begleitet, welche in einzelnen Fällen ein anderes Reagens wünschenswerth erscheinen lassen.

---

*) Als Separatabdruck aus der Berliner klinischen Wochenschrift, 1870, Nr. 26 vom Herrn Verf. erhalten. *H. L.*

Diese störenden Umstände lassen sich wesentlich auf die starke Färbung des Kaliumbichromats und den raschen Wechsel und das Verschwinden der charakteristischen Farbenerscheinung zurückführen.

Aus diesem Grunde habe ich schon längere Zeit danach gestrebt, dem Bichromat ein farbloses oder weniger gefärbtes Reagens zu substituiren.

Zu dem Ende habe ich Wasserstoffhyperoxyd, Baryumhyperoxyd etc. jedoch ohne Erreichung des gewünschten Erfolges versucht.

In der neuesten Zeit, wo ich eine früher begonnene, aber liegen gelassene Arbeit über Cerverbindungen wieder aufgenommen habe, wurde meine Aufmerksamkeit aufs Neue auf die auffallend energisch oxydirende Kraft des Ceroxydoxyduls gelenkt. Dieses führte zu Versuchen über die Einwirkung desselben auf ein Gemenge von Strychnin und Schwefelsäure, welche zu überraschend günstigen Resultaten führten.

Wird nemlich zu einem solchen, Schwefelsäure im Ueberschuss haltenden Gemenge Ceroxydoxydul gesetzt und damit umgerührt, so entsteht eine prachtvolle blaue Lösung, die allmählig, viel langsamer als bei Kaliumbichromat, ins Violette übergeht und dann schliesslich d a u e r n d kirschroth wird.

Das hierzu verwendende Ceroxydoxydul kann auf die Weise dargestellt werden, dass man frisch gefälltes Ceroxydulhydrat in Kalilauge suspendirt und unter häufigem Umrühren so lange Chlorgas durch das Gemenge leitet, bis das weisse gallertartige Oxydulhydrat in das specifisch schwerere pulverige braungelbe Oxydoxydul umgewandelt worden ist. Nach dem Auswaschen und Trocknen bildet das so dargestellte Ceroxydoxydul ein hellgelbes, dem Lycopodium ähnliches Pulver, welches leicht zerreiblich ist und mit Schwefelsäure eine gelbliche Flüssigkeit bildet. Die Färbung dieser Flüssigkeit ist so wenig intensiv, dass bei der Strychninreaction durch die Tingirung des Reagens keine Täuschung oder Unklarheit verursacht werden kann. Wie schon erwähnt, ist die blaue Färbung andauernder (stehender) als die unter gleichen Umständen durch das Bichromat hervorgebrachte. Sie geht erst

Digitized by Google

nach einigen Minuten in Violett über, welche Farbe langsam hell kirschroth wird mit einer violetten Nüancirung. Dieser Farbenton ist bleibend und nach Stunden, ja Tagen, noch deutlich erkennbar.

Es zeichnet sich demnach das Ceroxydoxydul vor dem Kaliumbichromat dadurch vortheilhaft aus, dass es weniger an und für sich färbt, die blaue Färbung länger steht und die zuletzt eintretende kirschrothe Färbung dauernd ist.

Diese Vorzüge sind unter Umständen für den genauen Nachweis von Strychnin, namentlich in gerichtlichen Fällen, sehr schätzenswerth. Aber auch durch ihre Empfindlichkeit empfiehlt sich die neue Reaction. Denn sie steht derjenigen des Kaliumbichromats nicht nur nicht nach, sondern übertrifft dieselbe auch noch.

Nach de Vry und Burg soll, wie schon angedeutet, durch Anwendung des Kaliumbichromats noch $^1/_{60,000}$ Gran Strychnin nachweisbar sein. Nach meinen nach dieser Richtung hin angestellten Versuchen erzeugt Ceroxydoxydul, auf die beschriebene Weise angewendet, noch bei Gegenwart von 0,000001 Grm. Strychnin eine deutliche vorübergehend blaue und eine bleibende gelblich-rothe (Chamois) Färbung.

Nach diesen Versuchen erschien es noch von Interesse, das Verhalten des Ceroxydoxyduls unter gleichen Umständen gegen andere Pflanzenbasen zu ermitteln.

Obgleich die bis dahin von mir angestellten Versuche noch nicht nach allen Richtungen hin erschöpft sind, so will ich dennoch von einigen angestellten hier vorläufig Rechenschaft ablegen:

Durch die beschriebene gleichzeitige Einwirkung von Ceroxydoxydul und Schwefelsäure wird:

Brucin sofort orange und bleibt schliesslich hellgelb gefärbt;

Morphin olivenbraun und bleibt braun;

Narcotin braun-kirschroth; dann allmählig in weinroth bleibend übergehend;

Chinin blassgelb;

Cinchonin farblos;

Theïn desgleichen;

Digitized by Google

Veratrin röthlich-braun;

Atropin missfarben gelblich-braun;

Kodeïn anfangs olivengrün, schliesslich braun;

Solanin anfangs gelb, dann bräunlich;

Emetin braun;

Piperin färbt die Schwefelsäure blutroth und wird auf Zusatz von Ceroxydoxydul dunkelbraun, fast schwarz;

Colchicin zuerst schön grün, dann schmutzig braun;

Anilin zeigt anfangs keine auffallende Farbenveränderung; mit der Zeit tritt jedoch von den Rändern aus eine blaue Färbung ein;

Coniin*) hellgelb.

Berlin, Mai 1870.

Ueber den schädlichen und giftigen Einfluss der Theerfarben.

Von Dr. Herm. Eulenberg und Dr. Herm. Vohl zu Cöln.

Die Darstellung und Verwendung der Theerproducte erfordert gegenwärtig in medicinal- und sanitätspolizeilicher Beziehung die grösste Aufmerksamkeit. Unter denselben sind diejenigen am wichtigsten, welche in der Färberei Anwendung finden. Die Giftigkeit der Theerfarben ist zwar vielfach besprochen worden; die Ansichten hierüber sind jedoch sehr widersprechend, indem auf der einen Seite die Giftigkeit dieser Farben durch Erfahrung und Experiment nachgewiesen und auf der andern Seite geradezu geleugnet wird. Höchst wahrscheinlich haben die betreffenden Beobachter nicht immer dieselbe Substanz vor sich gehabt. Manche Farben können auf dieselbe Weise bereitet worden sein und haben dennoch eine ganz verschiedene Wirkung auf den thierischen Organismus, weil während der Darstellung Manipulationsfehler unterliefen oder weil bei ihrer Application auf die Stoffe giftige

*) Die Alkaloïde stammen meistens aus der Merk'schen Fabrik her.

Digitized by Google

Substanzen zur Anwendung kamen. Bei der Prüfung dieser Farben muss man desshalb allen Umständen und Ursachen, welche ihre Giftigkeit bedingen, Rechnung tragen. Es ist in dieser Beziehung durchaus nothwendig, stets die Beantwortung folgender Fragen, den Untersuchungen zu Grunde zu legen:

1) Ist der Farbstoff aus Substanzen dargestellt worden, welche an und für sich schädlich oder giftig sind?

2) Ist in dem Farbstoffe bei der Reinigung ein gewisser Antheil schädlicher Substanzen zurückgeblieben? (Manipulationsfehler).

3) Wirkt der chemisch reine Farbstoff an und für sich schädlich auf den Thierkörper ein?

4) Erfordert die Application dieser Farben Beizen, welche gesundheitsschädliche Stoffe enthalten und auf der Faser des zu färbenden Stoffes zurückbleiben? (Applicationsmethode).

Es ist selbstverständlich, dass in manchen Fällen auch mehre Ursachen gemeinschaftlich schädlich einwirken können.

Die Anilinderivate resp. die Anilinfarbstoffe.

Das Anilin ist schon längst als ein Gift anerkannt worden, und es ist daher leicht erklärlich, dass die Farbstoffe, welche aus diesem Körper dargestellt werden und an und für sich nicht giftig sind, durch den Gehalt an Mutterstoff giftige Eigenschaften besitzen können. Alle Anilinfarben, welche noch unverändertes Anilin enthalten, vermögen desshalb eine Anilinvergiftung hervorzurufen.

Auf diese Weise sind häufig das Rosanilin, Azaleïn, Magentaroth und Fuchsin als giftige Farbstoffe bezeichnet worden, wenn sie dem Thierkörper einverleibt ein Krankheitsbild hervorriefen, welches in ihrer Verunreinigung mit Anilin seinen Grund hatte. Der von Bergmann mitgetheilte Fall,*) in welchem ein Färbermeister einen kräftigen Zug aus einer mit einer concentrirten Lösung von Magentaroth gefüllten Flasche gethan hatte, bot alle Erscheinungen einer

*) Prager Vierteljahrsschr. Bd. 4. Jahrg. XII. 1865. S. 110.

Digitized by Google

Anilinvergiftung dar, wozu namentlich die livide, cyanotische Hautfarbe, die dunkelviolette Schleimhaut der Lippen und Mundhöhle, der vermehrte Puls, die oberflächliche und beschleunigte Respiration, der Schauder über den ganzen Körper, das Zittern an Händen und Füssen, die Eingenommenheit des Kopfes, das Gefühl der Zusammenschnürung der Brust, die Athemnoth und die lebhaften Zuckungen der Hände und Füsse gehören.

Abgesehen davon, dass die chemische Analyse keine Spur von Arsen in dieser Farbe nachwies, spricht auch kein einziges Symptom für eine Arsenintoxikation. Ebensowenig ist es aber auch die Anilinfarbe an und für sich, welche hier giftig eingewirkt hatte; vielmehr ist es nur der Antheil an Anilin, welcher bei der Darstellung von Magentaroth in diesem zurückgeblieben war und bei der innern Aufnahme der alkoholischen Lösung des Farbstoffes die oben genannten Erscheinungen hervorgerufen hatte.

Sind die aus dem Anilin durch irgend eine Reaction erhaltenen Farbstoffe gleichsam in einem amorphen Zustande, sind sie in Teigform (en pâte) oder in Lösung, so kann man fast immer mit mehr oder weniger Gewissheit auf eine Verunreinigung der Farbe durch die erwähnte Bildungs- und Muttersubstanz schliessen. Befinden sich dagegen die Farben in einem trocknen und krystallinischen Zustande, so ist schon viel eher auf eine Reinheit derselben zu schliessen, obgleich auch in diesem Falle derartige Verunreinigungen nicht vollständig ausgeschlossen sind.

Zur Bereitung der Farben aus dem Anilin kommen bekanntlich kräftige Oxydationsmittel zur Anwendung, wovon viele den stärksten Giften zuzuzählen sind. Dahin gehören die Arsensäure, das salpetersaure Quecksilberoxydul und -oxyd so wie das Quecksilberchlorid, ferner die ebenfalls mehr oder minder giftigen Körper, wie Chlorzinn, Chlorzink, Antimonoxyd, Antimonchlorid, Bleihyperoxyd etc.

Selbstverständlich müssen die resultirenden Farben, wenn sie noch einen Gehalt an diesen Körpern zeigen, bei ihrer

Einwirkung auf den thierischen Organismus ein Krankheitsbild erzeugen, welches der Wirkung dieser verschiedenen Substanzen entspricht. Man würde aber einen grossen Fehler begehen, wenn man die Ursache der Intoxikation dem reinen Farbstoff zuschreiben wollte, während nur das beigemengte und nicht gehörig ausgewaschene Metallgift es ist, welches die gefährlichen Erscheinungen bedingt und namentlich die Arbeiter der Anilinfarben-Fabriken der Gefahr einer Vergiftung aussetzt.

Ist neben der metallischen Verunreinigung auch noch von der Muttersubstanz in der Farbe enthalten, so ist bei einer zufälligen Vergiftung das Krankheitsbild noch complicirter, und es gehört in manchen Fällen eine grosse Beobachtungsgabe und Erfahrung dazu, um den betreffenden Krankheitsfall richtig beurtheilen zu können.

Viele in der Literatur mitgetheilte Fälle von derartigen Vergiftungen beweisen, dass man nicht überall den strengen und nothwendigen Unterschied zwischen den verschiedenen giftigen Substanzen, welche unter solchen Umständen einwirken können, gemacht hat.

Was die eben aufgestellte dritte Frage betrifft, so kann man bezüglich der aus dem Anilin dargestellten Farbstoffe es als gewiss annehmen, dass sie niemals an und für sich giftig wirken. Sie können nur durch die an sie gebundenen Säuren, wenn letztere giftig sind, einen schädlichen Einfluss auf den Organismus ausüben, wenn sie auf irgend eine Weise demselben einverleibt werden.

Bekanntlich sind die Anilinfarben Verbindungen verschiedener aus dem Anilin entstandenen Basen mit Salzsäure, Essigsäure, Arsensäure, arseniger Säure, Pikrinsäure etc. Letztere Säure ist es vorzugsweise, welche in neuerer Zeit häufig mit den verschiedenen Farben verbunden wird. Hierher gehören das mit Pikrinsäure verbundene Anilingrün (Jodanilingrün nach Hoffmann), sowie die verschiedenen orangerothen Farbstoffe, welche aus pikrinsaurem Rosanilin und Mauvanilin bestehen.

Digitized by Google

Bei einer zufälligen Vergiftung mit diesen Farbstoffen müssen die Krankheitserscheinungen nothwendigerweise mit einer Pikrinsäureintoxikation übereinstimmen.

Was die vierte Frage betrifft, so bedürfen viele aus dem Anilin dargestellten Farben zu ihrer Befestigung auf Baumwolle und Wolle besonderer Beizmittel, und es hat sich unter diesen leider das arsensaure Natron vorzugsweise geltend gemacht, da die Stoffe, welche unter Mitwirkung dieses Salzes gefärbt werden, brillanter und feuriger sind, als diejenigen, bei denen andere Beizmittel angewandt worden sind. Solche Stoffe sind stets arsenhaltig und können bei ihrer Bearbeitung zu Kleidungsstücken mannigfachen Schaden erzeugen. Manche Farben können alle genannten Mängel besitzen. Anderseits vermögen die Farben verschiedener Fabriken, welche übrigens die gleiche Fabrikationsmethode anwenden, sehr verschiedene Vergiftungssymptome hervorzurufen. Nimmt man z. B. an, dass ein grüngefärbter Stoff durch Beizen mit arsensaurem Natron und nachheriges Ausfärben mit pikrinsaurem Jodanilingrün seine Färbung erhalten hat, so kann er bei einer Einwirkung auf den Organismus ein Krankheitsbild erzeugen, welches theils der Pikrinsäure, theils dem Arsen zugeschrieben werden muss. Würde dagegen ein Wollenstoff, welcher ebenfalls vorher mit arsensaurem Natron behandelt worden ist, hernach mit anilinhaltigem Rosanilin oder Mauvanilin ausgefärbt, so können die schädlichen Einwirkungen, welche ein solcher Stoff auf irgend eine Weise erzeugt, nur auf das Arsen und Anilin zurückgeführt werden.

Abgesehen von der möglichen schädlichen Einwirkung solcher Stoffe beim Bearbeiten derselben zu Kleidungsstücken und selbst beim Tragen derselben, können auch Kinder durch Kauen und Saugen an denselben sich Schaden zufügen. Um alsdann ein richtiges Urtheil über die Ursachen der nachtheiligen Einflüsse zu erlangen, ist es durchaus erforderlich, den Stoff selbst einer genauen chemischen Analyse zu unterwerfen, wobei wohl zu beachten ist, dass sich das Arsen als Arsensäure hierbei vorfindet.

Digitized by Google

Von der grössten Wichtigkeit ist es ferner, die ganze Aufmerksamkeit auf die Thatsache hinzulenken, dass statt der reinen Anilinfarben gegenwärtig auch die mit Farbe geschwängerten Rückstände aus den Anilinfarben-Fabriken zur Darstellung geringer Farbennüancen benutzt werden. So werden z. B. die Farbenrückstände des Anilinroth's, welche vorzugsweise aus arseniger Säure neben geringen Mengen Arsensäure, aus Anilin und Farbstoff bestehen, in jüngster Zeit sehr vielfach zum Färben geringer wollener und gemischter Stoffe benutzt. Die Farben, welche damit erzeugt werden, sind verhältnissmässig billig und brillant, und zwar ist die letztere Eigenschaft wiederum lediglich durch die Anwesenheit des Arsen's bedingt, welches hier als Beize eingewirkt hat.

Derartige arsenikalische Rückstände werden auch in der Weise noch ausgenutzt, dass man dieselben mit rauchender Salzsäure kalt extrahirt, wobei die arsenige Säure grösstentheils ungelöst bleibt, und den stark sauren Auszug mit kohlensaurem Natron neutralisirt, wodurch der Farbstoff gefällt, resp. concentrirt wird.

Diese Art von Farben kommt meistens in Teigform vor und kann nie arsenfrei sein. Diese rothe arsenikalische Farbenmasse wird auch nicht selten zur Darstellung von Tapetenfarben benutzt, indem entweder Thonerdehydrat oder sonstige Farbkörper mit derselben vermischt werden. Derartige Tapeten können in Folge des Verstaubens ein Krankheitsbild hervorrufen, welches man mit Unrecht der Anilinfarbe zuschreiben würde. Es ist desshalb sehr zu beachten, dass man gegenwärtig nicht blos den grünen, mit arsenikalischen Kupferfarben bedruckten Tapeten, sondern auch den rothgefärbten eine sanitäts-polizeiliche Aufmerksamkeit zu schenken hat.

Gerade wegen der Billigkeit dieser Farbmasse findet sie gegenwärtig die verschiedenste und ausgebreitetste Verwendung. So findet man namentlich hölzerne Spielsachen, besonders kleine Flöten und Schalmeien, welche die Kinder in den Mund nehmen, damit gefärbt. Auch die rothe Farbe

Digitized by Google

der Phosphorzündhölzchen, nicht der Zündmasse, sondern des Holzes, stammt häufig von diesen arsenikalischen Rückständen her. Es ist fast unmöglich, alle verschiedenen Gegenstände aufzuführen, welche mit dieser rothen Farbe colorirt sind. Je niedriger die damit gefärbten Gegenstände im Preise stehen, desto eher kann man schon von vornherein die Vermuthung aufstellen, dass ihre rothe Farbe aus dieser schädlichen Quelle geschöpft ist. Sogar Conditorwaaren, Bonbons, Drops etc., welche auf Jahrmärkten verkauft werden, sind bisweilen mit diesem arsenikalischen Roth gefärbt.

Die transparenten, aus Kautschuk angefertigten Gegenstände, welche theils als Spielzeug, theils als Saugstöpsel benutzt werden und roth gefärbt sind, verdienen insofern alle Beachtung, als das Imprägniren dieser Kautschukwaaren mit einer weingeistigen Lösung von Anilinfarbe geschieht, welche nie frei von Anilin ist und auch arsenikalisch sein kann. Durch Kauen und Saugen an diesen Gegenständen kann das Anilin, resp. Arsen, wieder vom Kautschuk abgegeben werden, so dass mannigfache Störungen der Gesundheit die unausbleiblichen Folgen sein müssen.

Nebenbei mag hier noch erwähnt werden, dass auch Murexid zum Färben der Kautschukwaaren benutzt wird. Nach der Methode von Light sollen die Kautschukwaaren, ehe sie in das Murexidfarbebad gelangen, vorher in einer Sublimatlösung gebeizt werden. Es ist nicht fraglich, dass auch bei dieser Methode Vergiftungen vorkommen können, wenn es sich um Kinderspielzeug, Saugstöpsel etc. handelt.

Arsenikalisches Anilingrün mit Pikrinsäure.

In der neuesten Zeit sind wollene und gemischte Stoffe in Mode gekommen, welche prächtig blaugrün gefärbt und mit schwarzen Streifen versehen sind. Sowohl das brillante Aeussere dieser Stoffe, als auch ihre Billigkeit macht sie sehr gesucht, wesshalb ihr Consum ein enormer ist. Werden diese Stoffe, bisher aus dem Königreich Sachsen

bezogen, mit verdünnter Salzsäure behandelt, so verschwindet die grüne Farbe sofort, und man erhält eine grünlich gelbe Lösung. Die schwarzen Streifen verändern sich und werden zuletzt purpurroth; ein Beweis, dass sie von Holzfarbe herrühren. Bringt man einen Theil dieser Flüssigkeit, deren Säure theilweise mit Ammoniak abgestumpft worden ist, mit Chlorkalk zusammen, so entwickelt sich der charakteristische und furchtbar stechende Geruch nach Chloropikrin. Ein anderer Theil der Flüssigkeit liefert mit essigsaurem Kali versetzt, bei einiger Concentration feine gelbe Nadeln von pikrinsaurem Kali. Beide Reactionen sprechen für die Gegenwart der Pikrinsäure. Ein dritter Theil des salzsauren Auszugs wurde mit metallischem Kupfer in der Siedehitze behandelt. Das Metall erhielt einen grauen metallischen Ueberzug, welcher beim Erhitzen über der Weingeistlampe sich unter Verbreitung des charakteristischen Arsengeruchs verflüchtigte. Es muss wiederholt darauf aufmerksam gemacht werden, dass bei den gefärbten Gespinnststoffen das Arsen meistens in der Form von Arsensäure vorkommt, wesshalb der Arsengehalt bei geringen Mengen leicht übersehen werden kann. Ausserdem muss das Kochen der Flüssigkeit mit metallischem Kupfer längere Zeit, wenigstens 15 Minuten lang fortgesetzt werden, ehe die Reaction erscheint. Es muss nemlich zuerst die Arsensäure durch das metallische Kupfer zu arseniger Säure reducirt werden, worauf sich erst durch weitere Reduction der letzteren das Kupfer mit metallischem Arsen überzieht. Ein anderer Nachweis des Arsen's z. B. als Arsenwasserstoff oder Schwefelarsen ist beim Eintritt der erwähnten Reaction mit Kupfer überflüssig.

Nätherinnen, welche sich mit der Bearbeitung dieser Stoffe beschäftigen, bekommen jedesmal ein leichtes Eczem an den Händen, namentlich an den Fingern, welches mit Jucken verbunden ist und nach einigen Tagen in eine Abschilferung der Epidermis übergeht. In einem Falle schwoll auch das Gesicht an. Die Anschwellung zeigte sich besonders an den Augen, an der Nase und am Munde, und war mit einer geringen Röthe und Jucken verbunden.

Digitized by Google

Die Affection des Gesichtes kann entweder durch Uebertragung des reizenden Staubes mittels der Hände bei zufälligem Jucken und Wischen im Gesicht, oder auch durch directes Bestäuben des Gesichtes beim Auseinanderreissen dieser Stoffe, wobei letztere gewöhnlich in der Nähe des Gesichtes gehalten werden, bewirkt worden sein. Das Allgemeinbefinden ist dabei nicht gestört. Die Hautaffection schwindet bald, wenn man mit dem Nähen dieser Stoffe aufhört.

In der jüngsten Zeit hat Dr. Weickert zu Leipzig*) „einen Fall von localer Vergiftung durch arsenfreies Anilingrün“ mitgetheilt, welcher sich bei einer Frau ereignete, die ein schwarz und grün gestreiftes wollenes Kleid in Arbeit hatte. Zuerst entzündete sich bei derselben der vierte Finger der rechten Hand, an welchem sich ein Einschnitt befand, welcher durch das Durchziehen des Fadens beim Wichsen desselben bewirkt worden war. Der Finger wurde roth und bedeckte sich mit Blasen. In gleicher Weise erkrankte der 3. und 5. Finger, dann der 2. und zuletzt der Daumen. Bei fortgesetzter Arbeit erkrankte auch der Handrücken und die Hohlhand. Ueberall bildeten sich Blasen von verschiedener Grösse, welche zum Theil platzten und eitrige Flüssigkeit entleerten, zum Theil vertrockneten und Krusten von verschiedener Dicke und Färbung bildeten. Späterhin erkrankte auch die linke Hand und der rechte Unterarm, wo sich nur kleine Bläschen bildeten, welche auf rothem Grunde sassen. Ebenso fing das Gesicht und der freiliegende Theil des Halses an, sich zu röthen und abzuschuppen. Beim Gebrauch der geeigneten Mittel heilte die Krankheit binnen ein paar Wochen.

Weickert behauptet, dass der fragliche Stoff bei der chemischen Analyse keinen Gehalt an Arsen oder Pikrinsäure ergeben hätte. Nach der äussern Beschreibung stimmt er mit dem Wollenstoff, welchen wir untersuchten, vollständig überein. Auch bei unserm Stoffe war die schwarze Farbe gewöhnliches Blauholzschwarz.

---

*) Schmidt's Jahrb. Nr. 10. S. 107. 1869.

Digitized by Google

Ferner stimmt das Exanthem, welches Weickert an der linken Hand und am rechten Unterarm, sowie im Gesicht seiner Patientin beobachtet hat, in jeder Beziehung mit den Erscheinungen überein, welche unser Wollenstoff bei der betreffenden Nätherin hervorgerufen hatte.

Dass im Weickert'schen Falle die äussere Reizung am 4. Finger der rechten Hand einen höhern Grad und einen grösseren Umfang erreichte, mag wohl in der Schnittwunde, welche sich an diesem Finger vorfand und direct den schädlichen Staub aufnahm, begründet gewesen sein. Jedenfalls muss es auffallend bleiben, dass der fragliche Stoff arsenfrei gewesen sein soll. Vielleicht hat auch der mangelnde Nachweis des Arsens in der Nichtbeachtung der oben erwähnten Kautelen seinen Grund. Ueber die Anwesenheit der Pikrinsäure in dem uns vorgelegenen Wollenstoff konnte nach den erhaltenen Reactionen nicht der geringste Zweifel obwalten, so dass wir auf Grund unserer Beobachtungen vor dem Arsen- und Pikrinsäure-haltigen und mit schwarzen Streifen versehenen Wollenstoff, welcher aus Sachsen bezogen wird, warnen müssen.

Nebenbei sei hier erwähnt, dass auch ein Grün auf wollenen und gemischten Stoffen vorkommt, welches stark arsenikalisch ist, ohne dass es Schweinfurtergrün enthält. Besonders kommt ein glänzender und glatter, vorzugsweise aus Alpaka bestehender Stoff im Handel vor, welcher weisslich-seegrüne Streifen hat, die aus arsensaurem Chromoxyd bestehen.

Die Phenylfarben.

Den Anilinfarbstoffen reiht sich die Gruppe der Phenylfarben an, wozu vorzüglich die Rosolsäure, das Corallin und das Azulin gehören. Auch hier müssen die oben angeführten Fragen ganz besonders in Betracht gezogen werden, widrigenfalls der grösste Wirrwarr und die widersprechendsten Ansichten entstehen.

1) Obgleich die Rosolsäure ($C^{10}H^{8}O^{2}$) als solche eine vollständig unschädliche Substanz ist und kleinen Meerschwein-

Digitized by Google

chen in einer Gabe von 1 Grm. ohne den geringsten Schaden beigebracht werden kann, so ist sie dennoch vielfach für giftig angesehen worden. Anderseits kann man nicht leugnen, dass man durch die innere und äussere Applikation der Rosolsäure Vergiftungserscheinungen hervorrufen kann. In solchen Fällen ist es aber stets nur die Phenylsäure, welche noch dem Farbstoff anhängt und die nachtheilige Wirkung erzeugt.

Die Darstellung der Rosolsäure geschieht nemlich im Grossen in der Weise, dass man 3 Th. Phenylsäure, 2 Th. Oxalsäure und 4 Th. Schwefelsäure 4—5 Stunden lang in einer Retorte bis auf 140° C. erhitzt. Während der Dauer der Reaction treten Kohlenoxyd und Kohlensäure massenhaft, sowie Dämpfe der Phenylsäure auf. Die teigig verdickte, rothbraune Masse muss nun in kaltes Wasser gegossen werden, um die überschüssige Schwefelsäure und Phenylschwefelsäure zu entfernen. Setzt man das Waschen nicht so lange fort, bis alle freie Säure verschwunden ist, so behält die Rosolsäure stets den Geruch nach Phenylsäure. Im Handel kommt fast gar keine Rosolsäure vor, welche nicht durch diesen Mutterstoff verunreinigt wäre. Die Giftigkeit der Rosolsäure ist somit lediglich von ihrem Gehalt an Phenylsäure abhängig.

Der grösste Theil der Rosolsäure wird nicht direct zum Färben, sondern zur Darstellung von Corallin benutzt.

2) Das Corallin oder Paeonin kommt entweder als eine rothbraune Masse oder als Pulver mit cantharidengrünem Reflex im Handel vor. In Alkohol, Aether, Glycerin, fetten Oelen und alkalischem Wasser ist es mit scharlachrother Farbe löslich. Es wird dargestellt, indem man Rosolsäure mit Ammoniak in geschlossenen Gefässen bis auf 150° C. erhitzt und schliesslich durch Salzsäure fällt.

Seitdem Tardieu*) durch Erkrankungsfälle und Vergiftungsversuche mit Thieren die Giftigkeit des Corallin's nachgewiesen hat, sind neuerdings diesen Erfahrungen ganz

*) Tardieu und Roussin, Annal. d'Hyg. publ. Avril, 1869.

Digitized by Google

widersprechende Ansichten über die Wirkung des Corallin's mitgetheilt worden.

Dass durch das Tragen von mit Corallin gefärbten Strümpfen ein Blasenausschlag an den Füssen erzeugt werden kann, hat Tardieu durch die Mittheilung von 8 Erkrankungsfällen unzweifelhaft bewiesen. Er ist nur den bestimmten Nachweis schuldig geblieben, ob die Ursache nur im Farbstoff an und für sich, oder in andern fremden Bestandtheilen zu suchen ist; namentlich hat er nicht genau genug den Beweis geliefert, dass in dem fraglichen Farbstoffe kein Metall und besonders kein Arsen enthalten war. Ueberhaupt scheint er nur in dem ersten von ihm selbst beobachteten Falle den Farbstoff auf einen Arsengehalt geprüft zu haben.

Bei den Vergiftungsversuchen wendeten Tardieu und Roussin die subcutane Injection an, wozu eine alkoholische Lösung des Corallin's benutzt wurde.

Obgleich Weickert mit Recht darauf aufmerksam macht, dass man durch directe Zufuhr von 80—85 gradigem Alkohol ins Blut die Thiere zu tödten vermag, so haben diese Versuche jedoch den Beweis geliefert, dass der Farbstoff aus den Strümpfen viel rascher tödtete als ein von Persoz bezogenes Corallin.*) Auch blieb ein Kaninchen gesund, nachdem es 12 Tage lang mit Corallin, welches unter Möhren gemischt wurde, gefüttert worden war.

Landrin, Babaut und Bourgougnon**) ziehen aus ihren Versuchen mit Thieren den Schluss, dass Corallin nicht schädlich einwirkt, weder wenn es in alkoholischer Lösung oder als Pulver eingegeben, noch wenn es subcutan injicirt wird.

Die Schlüsse wurden von Guyot bestätigt. Er fand, dass Corallin auch in grosser Dosis nicht giftig ist und auch dann nicht giftig wirkt, wenn es in unmittelbare Berührung mit dem Blute gebracht wird. Man könne das Corallin dreist

*) Persoz hat bekanntlich die Derivate der Rosolsäure, Corallin und Azulin zuerst dargestellt.

**) Compt. rend. T. 68. Nr. 26.

Digitized by Google

in der Färberei anwenden, und zwar ebensowohl für sich allein als abwechselnd mit Anilinviolett. Es dürfe aber nicht hierzu verwendet werden, wenn ihm giftige Substanzen beigemengt wären.*)

Wir stimmen mit Guyot vollständig überein, dass das reine Corallin gar keine giftigen Eigenschaften besitzt. Wir haben Kaninchen 1 Grm. reines Corallin auf einmal beigebracht, ohne die geringste Störung im Wohlbefinden der Thiere darnach zu bemerken. Trotzdem können aber Fälle vorkommen, in welchen ein mit Verunreinigung behaftetes Corallin wirklich schädliche und giftige Wirkungen zeigt. Jedenfalls geht Weickert zu weit, wenn er auf Grund seiner Untersuchungen über die Ungiftigkeit des Corallins die Unschädlichkeit desselben im Allgemeinen annimmt.**)

Wenn man die oben angeführten vier Fragen in Betracht zieht, so ist es leicht ersichtlich, dass auch das Corallin aus verschiedenen Ursachen verunreinigt vorkommen kann.

Wie schon erwähnt, wird das Corallin durch Behandeln der Rosolsäure mit Ammoniak unter erhöhtem Drucke und bei erhöhter Temperatur dargestellt. Bei dieser Einwirkung kann die Möglichkeit der Anilinbildung aus der in der Rosolsäure enthaltenen Phenylsäure durch die Einwirkung von Ammoniak nicht in Abrede gestellt werden. Anilin ist bekanntlich Phenylamin. Selbstverständlich wird die Menge des gebildeten Anilin's lediglich durch die Quantität der vorhandenen Phenylsäure bestimmt. Jedenfalls ist ein Anilingehalt im Corallin leicht ermöglicht. Ein anilinhaltiges Corallin kann, wenn es zum Färben benutzt wird, möglicherweise auf die damit beschäftigten Arbeiter durch die Entwickelung von Anilindampf schädlich einwirken. Auf die damit gefärbten Stoffe hat der Anilingehalt bezüglich einer Einwirkung auf die Haut keine Wirkung. Selbstverständlich

*) Compt. rend. Aug. 1869. p. 388. Dingler's Journ. Bd. 194. 1869. Octoberheft. S. 29.

**) l. c. S. 113.

Digitized by Google

wird aber ein anilinhaltiges Corallin bei Vergiftungsversuchen oder bei einer zufälligen innern Aufnahme desselben ein wirkliches Krankheitsbild erzeugen, wenn der Gehalt an Anilin hinreichend gross ist, um eine Wirkung zu äussern. Das Corallin kann aber auch Phenylsäure, welche von der Rosolsäure herrührt, enthalten. Die mit einem phenylsäurehaltigen Corallin gefärbten Stoffe können auf die Haut reizend einwirken. Es bilden sich aber nach unsern Erfahrungen in einem solchen Falle keine Bläschen, sondern Papeln, kleine Püstelchen und Furunkeln, wenn bei längerm Tragen der Stoffe auf blosser Haut die Phenylsäure lange genug einzuwirken vermag. Beim Bearbeiten dieser Stoffe zu Kleidungsstücken kann sich dieser schädliche Einfluss nicht äussern. In dieser Beziehung ist die Thatsache, dass zur Befestigung des Corallin's auf Wolle und gemischte Stoffe wiederum das arsensaure Natron als Beize benutzt wird, von der grössten Wichtigkeit, wodurch auch die Beobachtung, dass der aus solchen Stoffen ausgezogene Farbstoff schädlicher wirkt, als das Corallin selbst, eine hinreichende Erklärung findet. Das Arsen bleibt bei diesem Verfahren an der Faser haften und erzeugt beim Tragen der betreffenden Stoffe die mit Bläschen-Bildung und späterer Abschuppung verbundene Hautreizung. Nothwendig ist alsdann auch der aus der Gespinnstfaser ausgezogene Farbstoff arsenhaltig. Es finden sich somit in dieser Beziehung beim Corallin ganz dieselben Verhältnisse, wie bei den Anilinfarben. Die Verschiedenheit der Beobachtungen hinsichtlich der Wirkung des Corallin's kann nur dann richtig beurtheilt werden, wenn man den Farbstoff selbst, welcher auf irgend eine Weise auf den Organismus eingewirkt hat, vor sich hat und einer chemischen Analyse mit der gehörigen Sachkenntniss unterwirft.

Man würde aber unrecht handeln, wenn man als allgemeinen Grundsatz aufstellen wollte: Das Corallin ist unschädlich und ungiftig.

Nirgends sind die medicinal-polizeilichen Maassregeln nothwendiger, als im Gebiete der Farbstoffe, und ganz speciell der Anilin- und Phenylfarbstoffe. So lange das Arsen

Digitized by Google

nicht durch ein anderes, ebenso wirksames und billiges Mittel ersetzt werden kann, wird man demselben stets und unter den verschiedensten Verbindungen in der Farbentechnik begegnen. Es bleibt in dieser Beziehung kein anderes wirksames Mittel übrig, als den Verkauf aller Stoffe, welche mit arsenhaltigen Farben behandelt worden sind, zu verbieten. Dieses Gebot müsste sich aber nicht auf einzelne Regierungsbezirke, sondern auf grosse Ländercomplexe erstrecken. Nirgends ist eine internationale Verständigung nothwendiger, als bei der Verwendung der giftigen Stoffe. Bei den jetzigen Bestrebungen für öffentliche Gesundheitspflege sollte man solche schädliche Einflüsse, welche im Verborgenen und desto sicherer wirken mit derselben Schärfe und nachhaltigen Ueberwachung verfolgen. Die Gifte, welche den Hausgeräthen, den Tapeten und Kleidungsstoffen anhaften, berühren uns mehr oder weniger in jedem Augenblicke. Die Wiederholung auch geringer, aber schädlicher Einwirkungen, häuft sich mit jedem Tage in ihren Folgen, bis sich schliesslich ein Krankheitsbild entwickelt, dessen Ursprung oft erst spät entdeckt wird.

3) Das Azulin ist ein blauer Farbstoff, welcher in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether und auch in concentrirter Schwefelsäure löslich ist. Man stellt dasselbe durch Erhitzen eines Gemisches von Anilin und Corallin oder Rosolsäure dar. Man steigert die Temperatur bis auf 180° C. und unterhält dieselbe mehre Stunden.

Azulin kann als Verunreinigung unzersetztes Anilin und vom Corallin her Phenylsäure enthalten; die früher aufgeworfenen Fragen müssen somit auch bei diesem Farbstoffe beantwortet werden. Nur ein verunreinigtes Azulin kann bei einer etwaigen Einwirkung desselben auf den Organismus ein den Verunreinigungen entsprechendes Krankheitsbild erzeugen. Reines Azulin ist vollkommen unschädlich. Beim Färben mit Azulin gebraucht man meistens nur Alaun als Beize.

4) Corallingelb ist dieselbe Substanz, wie das rothe Corallin, nur ist sein Farbeton mehr orangeroth. Da bei

Digitized by Google

seiner Darstellung dieselben Substanzen wie beim rothen Corallin angewendet werden und nur eine Abänderung in der Manipulation selbst, verschiedene Temperatur, Dauer der Einwirkung etc. dabei stattfindet, so treten dieselben Verunreinigungen beim Corallingelb wie beim rothen Corallin auf.

5) Gelber Farbstoff von Fol. Die grösste Beachtung verdient ein von Fol*) dargestellter gelber Farbstoff, welcher eine Säure ist und mit Basen rothe Verbindungen eingeht. Zu seiner Darstellung erhitzt man 5 Th. Phenylsäure mit 3 Th. getrockneter und fein gepulverter Arsensäure 12 Stunden lang in einem offenen eisernen Kessel bis auf 100°. Nach dieser Zeit steigert man die Temperatur 6 Stunden lang auf 125°. Wenn die Masse sich aufbläht und teigartig geworden ist, fügt man 10 Th. käuflicher Essigsäure von 7° B hinzu. Man löst die Schmelze in vielem Wasser, filtrirt sie durch ein Tuch und setzt Kochsalz im Ueberschuss hinzu. Der Farbstoff wird dadurch in Flocken niedergeschlagen. Zur Reinigung bindet man die Säure an Baryt und zersetzt das Barytsalz mit Schwefelsäure. Der reine Farbstoff scheidet sich in braunrothen, lebhaft glänzenden Blättchen aus. Er löst sich leicht in kaltem und warmem Wasser, in Aether, Alkohol und Holzgeist auf. Nur in Benzol ist er unlöslich. Bei Gegenwart von kohlensauren und ätzenden alkalischen Erden färbt er Wolle und Seide vom dunkelsten Roth bis zum zartesten Hellroth. Für sich allein färbt er gelb in den verschiedensten Nüancen. Auch wird dieser Farbstoff häufig mit Rosolsäure und andern Farbstoffen versetzt, um braune Nüancen hervorzurufen.

Es ist leicht ersichtlich, dass dieser Farbstoff noch mit Arsenverbindungen verunreinigt sein kann. Ebenso leicht wird er noch überflüssige Phenylsäure enthalten. Werden mit einem derartig verunreinigten Farbstoffe Strümpfe

*) Repert. de chimie appliquée. T. IV. p. 176. Polytechn. Centralblatt 1869. S. 1166.

Digitized by Google

oder Jacken gefärbt, so müssen die verschiedensten Hautreizungen entstehen, wenn solche Stoffe auf der blossen Haut getragen werden. Abgesehen davon, dass die Darstellung dieses Farbstoffes von sanitäts-polizeilicher Wichtigkeit ist, ist er auch an und für sich giftig. Der Entdecker selbst sieht ihn als ein Oxydationsproduct der Phenylsäure an.*)

Da der Fol'sche Farbstoff so viel Gefahren in sich schliesst, so sollte er eigentlich ganz aus der Technik verdrängt werden und zwar um so mehr, da J. Roth im Jahre 1863 ein Phenylbraun entdeckt hat, welches durch Behandeln der Phenylsäure mit einem Gemisch von Salpeter- und Schwefelsäure dargestellt wird und ohne Beizmittel zum Färben der schönsten Nüancen in Braun und Gelb benutzt werden kann. Der Farbstoff stellt eine braune, in Wasser unlösliche Substanz dar. Sowohl hinsichtlich der Bereitungsweise, wenn dieselbe unter den gehörigen Vorsichtsmassregeln geschieht, als auch hinsichtlich

---

*) Die Dämpfe der erwärmten Phenyl- oder Carbolsäure wirken bei längerer Einwirkung und hinreichender Concentration tödtlich auf Thiere ein. Ein starkes Kaninchen, welches 15 Minuten lang denselben ausgesetzt wurde, starb 8 Minuten nach dem Experiment unter Zuckungen und spasmodischer Herz- und Respirationsthätigkeit. Der Tod erfolgte durch Bildung von Capillarembolien, wodurch zunächst der kleine Kreislauf gestört und aufgehoben wird. Bekannt ist die Eigenschaft der Phenylsäure, albuminöse Gebilde überhaupt zu coaguliren. Ihre Einwirkung auf alle Schleimhäute ist eine höchst irritirende. Ganz besonders werden die Augen angegriffen. Ein starkes Kaninchen, welches 3 Stunden in einem Glaskasten verweilte, in welchem 60 Grm. Phenylsäure in einer Schale zur Verdunstung kamen, wurde von einer vollständigen Ophthalmoblenorrhöe befallen, welche ein Ectropium zur Folge hatte. Die Cornea war erodirt und opalisirt. Erst nach 10 Tagen trat Heilung ein. Die Phenylsäure unterscheidet sich in dieser Beziehung vom Kreosot ganz bedeutend. Ein Meerschweinchen verweilte eine halbe Stunde in den dichten Dämpfen von Kreosot, welches aus Buchentheer bereitet war. Es bildete sich hiernach nur eine Reizung der Bronchien mit Schleimrasseln aus. Die Augen blieben ganz intact. Auch das Allgemeinbefinden erlitt keine weitere Störung; nur das Schleimrasseln in den Bronchien hielt mehre Tage an.

Digitized by Google

seiner Einwirkung auf den thierischen Organismus ist das Phenylbraun unschädlich.

6) Die Pikrinsäure, die nitrirte Phenylsäure wird durch Behandeln des Phenylsäurehydrat's mit Salpetersäure dargestellt. Sie gehört unstreitig zu den Phenylfarben. Da bei ihrer Darstellung sich neben der Pikrinsäure auch stets Oxalsäure bildet, so ist die rohe Pikrinsäure stets oxalsäurehaltig. Beim Umkrystallisiren schiesst die Pikrinsäure ziemlich rein an, da die Löslichkeitsverhältnisse der Pikrin- und Oxalsäure sehr verschieden sind. Weder eine von der Bereitungsweise herstammende Verunreinigung mit geringen Mengen von Oxalsäure, noch ihre Befestigung auf Stoffe erhöht ihre schädlichen Eigenschaften. Da sie schon an und für sich die Beize abgiebt, so bedarf sie keines andern Beizmittels. Sie ist aber an und für sich ein stark wirkendes Gift. Ein Meerschweinchen, welches 20 Minuten lang den Dämpfen der erhitzten Pikrinsäure ausgesetzt wurde, starb $2\frac{1}{2}$ Stunde nach dem Experimente. Ein junges Meerschweinchen, starb nach einer subcutanen Injection von 0,015 Grm. in wässeriger Lösung binnen 11 Tagen. Bei einem starken Kaninchen, welchem 0,2 Grm. Pikrinsäure innerlich gegeben wurde, trat der Tod nach 3 Stunden ein. Eine Taube, welche 0,1 Grm. erhielt, starb nach 4 Stunden unter den fürchterlichsten Convulsionen.

Die Anwendung der Pikrinsäure sowohl in der Färberei, als auch in der Feuerwerkerei ist eine sehr grosse. In jüngster Zeit wird Seide nach dem Beizen mit Pikrinsäure durch ein Bleibad genommen, wodurch sich schwerlösliches pikrinsaures Bleioxyd auf der Seide niederschlägt. Man erstrebt dadurch eine Gewichtszunahme, was man in der Färberei als „Schweren“ der Seide bezeichnet. Früher war nur das Schweren der schwarzen Seide möglich. Die Einführung der Pikrinsäure in die Färberei ermöglicht aber ein Schweren aller seidenen Stoffe, bei denen die Pikrinsäure in Anwendung kommt, mag es sich um Gelb und Grün in den verschiedenen Nüancen, oder um Hellbraun, Orange und Hochroth handeln; ein Umstand, welcher namentlich

Digitized by Google

bezüglich des Gebrauches der Nähseide von sanitätspolizeilicher Wichtigkeit ist.

7) Die Pikraminsäure ein Derivat der Pikrinsäure, wird durch Einwirkung reducirender Mittel (Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium) auf Pikrinsäure oder durch Einwirkung der Salpetersäure auf Aloë soccotrina dargestellt. Sie stellt granatrothe, sehr glänzende Nadeln dar, welche gepulvert orangenroth erscheinen. Sie ist im Wasser noch schwerer löslich als Pikrinsäure. Durch die Darstellung kann ihre Giftigkeit nicht erhöht werden, aber sie kann noch unveränderte Pikrinsäure enthalten, wodurch ihre Giftigkeit vermehrt wird.

Bei ihrer Application auf Stoffe gebraucht man neben Eisen und Kupfer bisweilen auch arsensaures Natron, was man bei den mit dieser Säure gefärbten Stoffen zu beachten hat.

Bezüglich der Einwirkung der Pikraminsäure auf den thierischen Organismus ist die Thatsache höchst interessant, dass sie in grösseren Gaben nur Durchfall erzeugt; bei kleinen und lange fortgesetzten Gaben tritt jedoch schliesslich eine vollständige Pikrinsäurevergiftung ein, indem sich aus der Pikraminsäure Pikrinsäure regenerirt.

Auf welche Weise dieser Vorgang stattfindet, lässt sich noch nicht erklären. Eine Taube erhielt am ersten Tage 0,05 Grm., am zweiten Tage, 0,1 Grm., am dritten Tage 0,15 Grm., und am vierten Tage 0,2 Grm. Pikraminsäure. Fresslust und allgemeines Verhalten blieb ungestört. Höchstens konnte man einige Zuckungen, welche den Körper leicht erschütterten, bemerken. Am 5. Tage trat nach einer abermaligen Gabe von 0,2 Grm. verminderte Fresslust und Erbrechen ein. Letzteres wiederholte sich aber nicht. Am 6. Tage erhielt sie nochmals 0,2 Grm., so dass die gesammte Menge der beigebrachten Pikraminsäure 0,9 Grm. betrug.

3 Stunden nach letzten Gabe zeigten sich Schwanken, Würgen, Schütteln und Convulsionen. Durch letztere wurde sie stets, was auch bei der Pikrinsäurevergiftung der Fall

Digitized by Google

ist, rücklings geschleudert. Die heftigsten Krämpfe dieser Art hielten 8 Stunden lang an, worauf der Tod in der Rückenlage unter starkem Tetanus eintrat. Bei der Section ergab die chemische Analyse im Magen, in der Leber und im Kropfe einen ganz deutlichen Gehalt an Pikrinsäure, abgesehen davon, dass auch der übrige Leichenbefund, wozu namentlich das von geronnenem und wenig flüssigem Blute strotzende Herz, sowie die vorherrschend ausgesprochene Coagulation des Blutes in den Venen gehört, mit dem bei der Pikrinsäurevergiftung übereinstimmte.

Aus allen diesen Thatsachen geht zur Genüge hervor, wie wichtig die Lehre von den Theerfarben für die Medicinal- und Sanitäts-Polizei ist.

Digitized by Google

B. Monatsbericht.

I. Chemie.

Analyse der Augusta-Quelle im Bad Ems,

R. Fresenius.

Die Augusta-Quelle im Bad Ems, welche anfangs den Namen Felsenquelle Nr. 2 führte, kommt nahe der Mauer zu Tage, welche den, hinter dem Nassauer Hof gelegenen Hofraum nach Osten begrenzt; sie liegt 47 Meter nordwestlich vom Krähnchen, 13 Meter südlich der Wilhelms-Quelle, früher Felsenquelle Nr. 1. 3 Meter nördlich von der Augusta-Quelle liegt eine dieser ganz ähnliche Quelle, deren Wasser um ein geringes niederer in der Temperatur, auch um ein Unbedeutendes schwächer im Gehalte ist und die desshalb besonders gefasst wurde. Der Name Augusta-Quelle bezieht sich nur auf die Hauptquelle, die andere wird Nebenquelle genannt und kommt nur noch bei der Wassermengemessung und der Temperaturbestimmung in Betracht.

Die Augusta-Quelle giebt in einer Stunde 143 Liter Wasser; also in 24 Stunden 3432 Liter. Die Nebenquelle in 1 Stunde 60 und in 24 Stunden 1440 Liter Wasser. Temperatur der Augusta-Quelle + 39°,2° C. Nebenquelle + 38,0° C.

Zusammenstellung.

Bestandtheile der Augusta-Quelle zu Ems.

a) Die kohlensauren Salze als einfache Carbonate berechnet.

α) In wägbarer Menge vorhandene Bestandtheile.

	Im Pfund zu 7680 Gran.
Kohlensaures Natron	10,801290
„ Lithion	0,002557
„ Ammon	0,039230
Schwefelsaures Natron	0,044659
Chlornatrium	7,354744
Bromnatrium	0,000446
Jodnatrium	0,000023
Phosphorsaures Natron	0,001459
Schwefelsaures Kali	0,502241
Latus	18,746649

Transp.	18,746649
Kohlensaurer Kalk	1,187589
„ Baryt	0,002511
„ Strontian	0,005192
Kohlensaure Magnesia	1,199224
Kohlensaures Eisenoxydul	0,015552
„ Manganoxydul	0,002896
Phosphorsaure Thonerde	0,000783
Kieselsäure	0,363541
	21,523937
Kohlensäure halbgebundene	5,662871
„ völlig frei	7,854720
Summa aller Bestandtheile	35,041528.

β) In unwägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:
Borsäure, Spur.
Caesiumoxyd, äusserst geringe Spur.
Rubidiumoxyd, äusserst geringe Spur.
Schwefelwasserstoff, höchst geringe Spur.
Fluor, geringe Spur.
Stickgas, Spur.

b) Die kohlensauren Salze als wasserfreie Bicarbonate berechnet.

α) In wägbarer Menge vorhandene Bestandtheile.

	Im Pfunde à 7680 Gran.
Doppelt kohlensaures Natron	15,284844
„ „ Lithion	0,004078
„ „ Ammon	0,057208
Schwefelsaures Natron	0,044659
Chlornatrium	7,354744
Bromnatrium	0,000446
Jodnatrium	0,000023
Phosphorsaures Natron	0,001459
Schwefelsaures Kali	0,502241
Doppelt kohlensaurer Kalk	1,710129
„ „ Baryt	0,003072
„ „ Strontian	0,006743
„ kohlensaure Magnesia	1,827387
„ kohlensaur. Eisenoxydul	0,021450
„ „ Manganoxyd.	0,004001
Phosphorsaure Thonerde	0,000783
Kieselsäure	0,363541
	27,186808
Kohlensäure völlig freie	7,854720
Summa aller Bestandtheile	35,041528

β) In unwägbarer Menge vorhandene Bestandtheile vergleiche man die Zusammenstellung a) β)

a) die wirklich freie Kohlensäure, im Pfund 18,90 Kubikzoll

b) die freie und halbgeb. Kohls. im Pfund 32,52 „

(*Jahrbücher d. Nassausch. Vereins für Naturkunde. Jahrg. XXI—XXII.*). Dr. *Löhr.*

Wasserstoffhyperoxyd in der Atmosphäre.

Von W. Schmid in Breslau.

Nach Schönbein ist die frisch bereitete Guajaktinctur in Verbindung mit dem wässerigen Auszuge des Gerstenmalzes das Empfindlichste aller bis jetzt bekannten Reagentien auf HO^2, mit dessen Hilfe verschwindend kleine Mengen des Hyperoxyd's noch deutlichst sich nachweisen lassen. Tröpfelt man zu etwa 10 Grm. des auf HO^2 zu prüfenden Wassers so viel Guajaktinctur, bis die Flüssigkeit deutlich milchig geworden, und fügt man dann 8 bis 10 Tropfen eines in der Kälte bereiteten und etwas concentrirten wässerigen Malzauszugs bei, so wird das Gemisch noch augenfälligst gebläut, wenn darin auch nur ein Zweimilliontel HO^2 enthalten ist.

Diese Reaction benutzte Schönbein zur Nachweisung des HO^2 im Regenwasser. Er nahm dazu ein halbes Liter anfänglich gefallenen und im Freien mit Sorgfalt gesammelten Wassers. Sie könnte jedoch möglicherweise auch auf salpetrige Säure gedeutet werden, da diese äusserst leicht im freien Zustande auf Guajak reagirt, so dass Lösungen von jener bei fast unglaublicher Verdünnung Guajak noch tief bläuen.

Es zeigte sich jedoch, dass, wenn man an der Grenze der Verdünnung der salpetrigen Säure angelangt ist, wo Guajak nicht mehr gebläut wird, auch nunmehr zugesetzter Malzauszug eine Reaction, Bläuung, nicht mehr hervorruft.

Am 26. Mai 1869 aufgefangenes Regenwasser wirkte an sich auf Guajak nicht, momentan aber auf Zusatz von Malzauszug. Das Wasser war deutlich sauer, reducirte Uebermangansäure und gab selbst mit Jodkalium und Eisenvitriol eine, wenn auch sehr schwache Röthlichfärbung. Es sind hiermit auch die freien Halogene, die durch electrische Entladungen denkbar wären, ausgeschlossen, weil direct auf Guajak wirkend. Man kann vor der Hand nur das Wasserstoffhyperoxyd als den Stoff ansehen, der fähig sein möchte, die gedachte Wirkung hervorzubringen. (*Journ. f. pr. Ch. 1869. II. Bd. S. 60.*). *B. E.*

Digitized by Google

II. Botanik und Zoologie.

Ueber den Einfluss des Zinkoxyds und seiner Verbindungen auf die Vegetation.

Bei seinen in dieser Richtung angestellten zahlreichen Vegetationsversuchen kommt M. Freitag zu folgenden sich präcise ergebenden Schlussfolgerungen:

1) Alle Pflanzen, welche auf einem zinkhaltigen Boden wachsen, nehmen durch ihre Wurzeln Zinkoxyd auf.

2) Die Wurzeln sind im Stande sowohl aus Zinksalzlösungen als auch von im Wasser unlöslichen, sich im Boden befindenden Zinkverbindungen Zinkoxyd aufzunehmen.

3) Zinksalzlösungen müssen sehr verdünnt sein, wenn die Pflanzen nicht geschädigt werden sollen; für Zinksulfat darf die Concentration der Lösung nicht $^1/_{50}$ procentig sein.

4) Verdünnte Zinksalzlösungen, welche durch den Boden filtriren, werden durch Salze des Bodens derartig zersetzt, dass in Wasser unlösliche Zinkverbindungen vom Boden zurückgehalten werden. Für eine Ackererde ist die Grenze der Absorption von Zinkoxyd aus Zinksulfat zwischen 0,021 und 0,024 % der Erde gefunden worden.

5) Die Aufnahme des Zinkoxyds durch die Pflanzen geschieht desshalb vorzugsweise, wenn nicht ausschliesslich, derartig, dass die saure Imbibitionsflüssigkeit der Zellwände der Wurzeln in unendlich dünner Schicht die abgelagerte Zinkverbindung berührt und corrodirt.

6) Die Menge des Zinkoxyds, welche die Pflanzen auf solche Weise durch die Wurzeln aufnehmen, wächst nicht proportional mit der Quantität des im Boden befindlichen, sondern variirt zwischen engen Grenzen.

7) Es findet sich das meiste Zinkoxyd stets in den Blättern und Stammtheilen, der kleinste Gehalt in den Samen.

8) Der Procentgehalt an Zinkoxyd in der Asche der verschiedenen Pflanzentheile variirte in den untersuchten Fällen zwischen $^1/_2$ und 1 %. Nur in solchen Fällen steigt der Zinkgehalt höher, wo die Wurzeln der Pflanzen ununterbrochen

Digitized by Google

mit Zinkerzen in Berührung sind, resp. auf anstehendem Galmei einwachsen.

9) Das Zinkoxyd scheint von den Pflanzen, welche keineswegs das Vermögen der Auswahl in Bezug auf die von ihnen aufzunehmenden Substanzen besitzen, als indifferenter Körper aufgenommen, mit den übrigen Stoffen von Organ zu Organ fortgeführt und in den verschiedenen Theilen der Pflanze abgelagert zu werden.

10) Dasselbe übt keinen bemerkbaren Einfluss auf den Keimungs- und Wachsthums-Prozess der Pflanzen aus, und bringt ebenso wenig Störungen auf die Samenbildung hervor.

11) Von solchen Pflanzen herrührende Zink-haltige Samen keimen ganz normal, und müssen dieselben, von Menschen oder Thieren genossen, wegen der ausserordentlich geringen Quantität an Zinkoxyd für durchaus unschädlich erachtet werden.

12) Ein Gehalt an Galmei, Zinkoxyd oder andern löslichen Zinkverbindungen im Boden ist daher für die auf ihm erzeugte Vegetation ohne alle Bedeutung. (*Mittheilungen der königlichen Academie Poppelsdorf*). *R.*

Die Wirkung des Chloroforms auf das Pflanzenleben.

Vor längerer Zeit machten wir einige interessante Versuche, um die Wirkung des Chloroforms auf die Pflanzen zu erproben. Wir nahmen zunächst ein Exemplar von Mimosa pudica, deckten eine Glasglocke darüber, gossen 25 Tropfen Chloroform auf ein Schwämmchen und schoben dieses unter die Glocke. Augenblicklich legten sich die Fiederblättchen zusammen, ganz so wie es der Fall ist, wenn man die Pflanze stark berührt oder die Nacht heranrückt.

Nach etwa 10 Minuten entfernten wir die Glasglocke und sahen, dass einige von den älteren Blättern sich nicht vollständig, wie die jüngeren geschlossen hatten; wir berührten sie ziemlich stark, aber sie reagirten durchaus nicht und blieben ganz unbeweglich. Dieser Erstarrungszustand der älteren Blätter, sowie der tiefe Schlaf der übrigen dauerte ziemlich lange und obgleich wir die Pflanzen an eine sonnige Stelle gebracht hatten, so fingen doch erst nach und nach einige Blätter an, sich langsam aufzurichten, so dass bis zur völligen Entfaltung sämmtlicher Blätter über eine Stunde vergangen war.

Digitized by Google

Nun stellten wir ein zweites Exemplar der Mimosa pudica unter die vorher völlig gelüftete Glocke in die Dunstsphäre einer gleichen Menge jenes Stoffes und beobachteten sofort die obigen Wirkungen.

Nur eins der älteren Blätter blieb ganz aufrecht und kein einziges Fiederblättchen rührte sich. Dieses Mal liessen wir die Pflanze $^1/_4$ Stunde unter der Glasglocke und daher mochte es denn auch wohl kommen, dass das Erwachen länger dauerte, als bei dem vorigen Versuche. Höchst merkwürdig war es jedoch, dass die Fiedern des älteren Blattes, welches sich unter der Glocke nicht verändert hatte, erst dann zusammenklappten, nachdem die übrigen Blätter sich wieder entfaltet hatten und dass sie sich auch später nicht wieder aufrichteten, sondern nach und nach gelb wurden und vom Stengel fielen. Nach etwa 10 Tagen fing dieses 2. Exemplar — welches also $^1/_4$ Stunde das Chloroform geathmet — an zu kränkeln, erholte sich auch nicht wieder und starb.

Zu einem folgenden Versuche setzten wir ein junges kräftiges Exemplar von Acacia lophanta $^1/_4$ Stunde unter die Glocke, in welcher ebenfalls wieder 25 Tropfen Chloroform verdunsteten. Die Wirkung stellte sich hier nicht, wie bei den Mimosen, augenblicklich ein, sondern erst nach 12 Minuten senkten sich die kleinen beweglichen Seitenblättchen und später hingen auch die übrigen ziemlich schlaff herunter. In der Sonne schien sich die Pflanze allmählig zu erholen, allein sie verlor doch bald darauf die Blätter und starb ab. Bei einem erneuerten Versuche mit derselben Pflanze, wobei wir nur 15 Tropfen Chloroform verdunsten liessen, war die Erschlaffung geringer, die Blätter wurden später etwas gelb, aber die Pflanze blieb am Leben. Bei einem dritten Versuche mit derselben Species legten wir einen mit 25 Tropfen Chloroform getränkten Schwamm unter die Pflanze, ohne eine Glasglocke darüber zu stülpen, die kleinen Fiederblättchen gingen ebenso zusammen wie des Abends, nur dauerte es etwas länger; nach einer Stunde stand die Pflanze wieder frisch da und blieb vollkommen gesund. Wir machten nun noch einige Versuche mit anderen Pflanzen z. B. mit Begonien, Rosen, Fuchsien etc. und fanden — obgleich die Widerstandsfähigkeit sehr verschieden ist — dass selbst kräftige Exemplare unrettbar verloren sind, wenn sie unter der Glocke der Dunstsphäre des Chloroforms über eine halbe Stunde ausgesetzt sind. Weichblätterige und saftreiche Pflanzen scheinen am längsten und schnellsten durch die Ausdünstung des Chloroforms zu leiden und während bei Rosen und Fuchsien während der

Digitized by Google

Chloroformirung keine Veränderung wahrzunehmen ist, tritt bei der Begonie eine sichtliche Erschlaffung ein.

Dass das Chloroform den Insekten sehr gefahrdrohend ist, sah man an den Blattläusen des Rosenstocks; wenig Secunden, nachdem wir das mit Flüssigkeit getränkte Schwämmchen unter die Glocke geschoben hatten, fielen sie herunter und starben. (*Deutsche Gartenzeitung*). *Hbg.*

Der Trepang.

Trepang ist ein malayischer Name, bei den Chinesen heisst er Háischin, bei den Engländern biche de mar, bei den Franzosen biche de mer, naturwissenschaftlich als Holothuria bezeichnet. Der Trepang ist ein walzenförmiges Thier, das einige Aehnlichkeit mit unsern Gurken hat, daher auch Seegurke genannt wird und das vorzugsweise in den wärmern Meeren auf Korallenriffen und Sandbänken anzutreffen ist, wo es ein äusserst träges Leben führt. Wochenlang kann man ein solches Geschöpf auf demselben Fleck liegen sehn, ohne eine andere Lebensäusserung als etwa die eines gelegentlichen Bewegens der in einem Kranze um den Mund herum sitzenden Fühler.

Es giebt etwa 30 sehr verschiedene Arten dieses Thieres, von welchen jedoch nur 10 in den Handel kommen. Man bezahlt sie in China mit 5 bis 35 Dollars für einen chinesischen Pikul (= $133\frac{1}{3}$ Pfund englisch), so dass also unser Pfund auf 7 bis 40 Kreuzer oder 2 bis 11 Silbergroschen zu stehen kommt. Die billigsten Sorten werden als ein billiges Nahrungsmittel an die ärmern Volksklassen verkauft; als Leckerbissen für die Reichen werden nur die vier theuersten Sorten angesehn:

1) Der Bangkolungan wird 12 bis 15 Zoll lang, ist am Rücken braun, unten weiss, mit einer Kalkkruste versehen und mit einer Reihe von Warzen auf jeder Seite besetzt. Das Thier ist so steif, dass es kaum die Fähigkeit besitzt, sich fortzubewegen.

2) Der Kiskisan wird in ganz seichtem Wasser angetroffen, zur Ebbezeit am Ufer zusammengelesen oder mit eisernen Stangen in dem durchsichtigen Wasser gespiesst. Er erreicht eine Länge von 6 bis 12 Zoll, ist oben völlig schwarz, unten dunkelgrau und hat gleichfalls Warzen an den Seiten.

Digitized by Google

3) Der Talipan, 9 Zoll bis 2 Fuss lang, ist leicht kenntlich an der dunkelrothen Färbung und an den über den Rücken hinlaufenden grossen rothen Stacheln.

4) Der Munang erreicht selten eine Grösse von 8 Zoll, ist ganz schwarz und ohne alle Auswüchse. Diese Sorte wird hauptsächlich an den Fidschiinseln gesammelt.

Das Trepanggebiet erstreckt sich überhaupt von der Insel Mauritius bis Tahiti und von den Nikobaren bis zu den Radackinseln. Zu den ergiebigsten Gegenden werden aber die Küsten von Neuholland und Neuguinea, so wie die Arruinseln gezählt, obwohl an andern Plätzen gleichfalls reiche Ausbeute gemacht ward, namentlich seitdem nicht allein malayische Fischer sich mit dem Trepangfang beschäftigen. So sammelte 1845 ein amerikanischer Schiffscapitän an der Insel Sikayana (Stewartinsel) in der Salomonsgruppe 250 Pikul und 1847 ein anderer in derselben Gegend 265 Pikul d. h. also 35,000 Pfund im Werthe etwa von 12,000 Gulden (fast 7000 Thlr.).

Sobald man eine entsprechende Anzahl von Thieren gefangen hat, schlitzt man sie auf, weidet sie aus und kocht sie einige Minuten in Seewasser, wodurch sie ein kautschukähnliches Ansehen erhalten. Darauf werden sie an der Sonne sorgfältig getrocknet, oder, wenn dieses, was immerhin 20 Tage in Anspruch nimmt, zu lange dauert, an einem gelinden Holzfeuer; jedoch sollen die an der Sonne getrockneten bedeutend schmackhafter sein und werden demgemäss auch höher bezahlt.

Der Handel mit diesem Artikel ist ausserordentlich lohnend, da die Auslagen dafür nur geringe sind und die Ausbeute oft eine überaus reiche. (*Ueber Land und Meer. Januar 1870.*). *R.*

C. Literatur und Kritik.

Das Grammen-Gewicht und seine Anwendung in der ärztlichen Praxis. Dem Aerztlichen Vereine zu Frankfurt a/M. vorgelegt von Dr. Philipp Fresenius. Zweite vermehrte Auflage. Frankfurt a/M. Verlag von Johannes Alt. 16 Seiten. Gross-Octav. Preis 6 Sgr.

Das Vorwort zur 1. Auflage ist vom März 1868, das zur 2. vom Septbr. 1869 datirt. Der Herr Verfasser giebt kurz und bündig die Grundlagen des neuen französischen Maass- und Gewichtssystems (Metermaass und G ammengewicht).

Digitized by Google

Dann zeigt er an einem Beispiele das Beschwerliche der Ausführung eines durch einfache Umrechnung aus dem alten in das neue Gewichtssystem corrigirten Receptes, und lenkt die Aufmerksamkeit der Herren Aerzte auf den wesentlichen Punkt, nemlich sich des Decimalsystems vollständig zu bedienen und sich nicht mehr der alten Gewohnheit gemäss mit den Grössen 3, 4, 8 etc. zu befassen, sondern immer nur 5, 10, 15 etc. anzuwenden, kurz das zu adoptiren, was Zeit und Gebrauch in Frankreich zum Gesetz gemacht haben. So z. B. bei Pulvern anstatt 3, 4, 6, 8, 12 nur noch 5 oder 10, bei Pillen anstatt 30 oder 60 Stück 25 oder 50 Stück, bei Tropfen immer nur 10 oder 15 Grm. zu verschreiben.

Um nun zum Ziele zu gelangen, die Recepte auch wirklich in Grammengewicht zu verschreiben und nicht mehr zu übersetzen, schlägt Verf. zunächst Folgendes vor:

Von den Tabellen abzuweichen und

einen früheren Gran	anstatt	0,06 Grm.	zu	0,05 Grm.,	
eine frühere 1/4 Drachme	„	0,90 „	„	1,00	„
einen früheren Scrupel	„	1,25 „	„	1,20	„
eine frühere 1/2 Drachme	„	1,82 „	„	2,00	„
eine frühere Drachme	„	3,75 „	„	4,00	„

und für jede Unze 30 Grm. anzunehmen.

Weiter 1 Esslöffel voll gleich 15 Grm.
1 Kinderlöffel „ „ 10 „
1 Theelöffel „ „ 5 „
2 Tropfen = 5 Centigrm.

Verfasser zeigt nun an Beispielen die Umsetzung der ursprüngl. Formeln mit Unzen-etc. Gewicht in solche mit Grammengewicht und zwar bringt derselbe 6 Umsetzungen für Mixturen, 12 für Pulver, 12 für Pillen, eine andere Verschreibart von Pillen, durch Dosirung der einzelnen Pille, 3 Beispiele für Tropfen, 6 Beispiele für Salben, 1 für Suppositorien, 1 für Pflaster.

Alle diese Beispiele sind vortrefflich ausgewählt und kann ich das Schriftchen den Herrn Aerzten zur Beachtung durchaus empfehlen.

Jena, den 30. Juli 1870. *H. L.*

Bibliographischer Anzeiger für Pharmaceuten.

1) Commentar zur österreichischen Pharmacopöe. Ein Handbuch für Apotheker, Sanitätsbeamte und Aerzte, mit Rücksicht auf die wichtigsten Pharmacopöen des Auslandes, bearbeitet von Dr. F. C. Schneider, o. ö. Prof. am k. k. Josephinum und Dr. Aug. Vogl, Privatdocent a. d. k. k. Wiener Universität. 2. Auflage, Wien Verlag der G. J. Manz'schen Buchhandlung 1869.

I. Bd. Pharmacognost. Theil, bearb. v. Dr. Aug. Vogl.

II. Bd. Chem. pharmac. Theil, bearb. v. Dr. F. C. Schneider.

III. Bd. Text der neuen Pharmacopöe, in deutscher Uebersetzung, mit Bemerkungen versehen von Dr. F. C. Schneider und Dr. Aug. Vogl. Preis 8 Thlr. 10 Sgr.

2) Die Elemente der Pharmacie. Unter Mitwirkung von Dr. G. Jäger, Prof. am Polytechnikum in Stuttgart und Dr. W. Städel, Docent an der naturwissenschaftl. Facultät zu Tübingen, herausgegeben von Dr. J. B. Henkel, Prof. der Pharmacie in Tübingen. Mit zahlreichen Holzschnitten.

Erster Theil, Chemie, Physik, Mineralogie, bearb. von Dr. Städel. Erste Lieferung.

Digitized by Google

Zweiter Theil, allgemeine und medicinische Botanik, bearb. von Prof. Dr. Henkel. Erste Liefrung. Breslau, Ernst Günthers's Verlag. — Das ganze Werk wird in ca. 12 in einem Zeitraum von 6 zu 6 Wochen sich einander folgenden Lieferungen zum Preise von 15 Sgr. erscheinen.

3) Lehrbuch der chemisch-analytischen Titrirmethode für Chemiker, Aerzte und Pharmaceuten, Berg- und Hüttenmänner, Fabrikanten, Agronomen, Metallurgen, Münzbeamte etc. von Dr. Friedrich Mohr, k. preuss. Medicinalrath u. Professor. Dritte durchaus umgearbeitete Aufl. Mit zahlreichen (147) in den Text eingedruckten Holzstichen und angehängten Berechnungstabellen. 1. und 2. Abthl. (Schluss); Braunschweig, Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn. 1870. Complet 3 Thlr. 20 Sgr.

4) Untersuchungen. Ein Handbuch der Untersuchung, Prüfung und Werthbestimmung aller Handelswaaren, Natur- und Kunsterzeugnisse, Gifte, Lebensmittel, Geheimmittel etc. von Dr. Hermann Hager. Mit zahlreichen Holzschnitten. 1., 2. und 3. Lieferung. Breslau. Ernst Günther's Verlag 1870. Das Werk wird in ca. 16 in einem Zeitraume von 6 zu 6 Wochen sich einander folgenden Lieferungen zum Preise von 15 Sgr. erscheinen.

5) Lehrbuch der gesammten Pflanzenkunde, von Dr. Moritz Seubert, grossh. bad. Hofr., Prof. an d. polytechn. Schule zu Karlsruhe etc. 5. durchgesehene Auflage. Mit vielen in den Text eingedruckten Holzschnitten. Leipzig und Heidelberg C. F. Winter'sche Verlagshandlung 1870. Preis 2 Thlr.

6) C. G. Quarizius, die künstliche Darstellung aller gangbaren moussirenden Getränke, sowohl der Schaumweine, wie auch der verschiedenen Mineralwässer (Erfrischungs- und medicinischen Wässer) nebst circa 500 Analysen der berühmtesten Heilquellen Deutschlands und der angrenzenden Länder. Dritte Auflage, durchaus neu nach dem gegenwärtigen Standpunkte der Wissenschaft und technischen Erfahrung bearbeitet von Dr. N. Graeger. Mit 43 Abbildungen. Weimar 1870, Bernhard Friedrich Voigt. Preis 1 Thlr. 9 Sgr.

7) Kryptogamenflora von Sachsen, der Ober-Lausitz, Thüringen und Nordböhmen mit Berücksichtigung der benachbarten Länder. 2. Abth. 2. Hälfte. (Bogen 13-Schluss). Die Flechten, bearb. von Dr. L. Rabenhorst. Mit zahlreichen Illustrationen, sämmtl. Flechtengattungen bildlich darstellend. Leipzig, Verlag von Eduard Kummer 1870. Preis 1 Thlr. 6 Sgr. (I. u. II. 5 Thlr. 22 Sgr.).

Die dritte Abtheilung dieses Werkes, welches die Pilze enthalten wird, erscheint im Jahre 1871.

8) Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften. Unter Mitwirkung von Th. Engelbach, Al. Naumann, W. Städel herausgegeben von **Adolph Strecker.** Für 1868. Erstes Heft, ausgegeben am 15. Februar 1870. Zweites Heft, ausgegeben am 31. Mai 1870. Giessen, J. Ricker'sche Buchhandlung. Preis pro Heft $2^2/_3$ Thlr.

Eine eingehendere Betrachtung dieser Werke bleibt vorbehalten.

H. L.

Glückwunsch.

Vor nun 50 Jahren, am 8. Septbr. 1820, wurde unser Verein gegründet. Er lebe, blühe und gedeihe auch fernerhin!

Jena, den 8. Septbr. 1870. *H. Ludwig.*

Halle, Buchdruckerei des Waisenhauses.

Digitized by Google

VI. Bezirk Sachsen.
1. Kreis Magdeburg
2. „ Altmark
3. „ Halberstadt
4. „ Halle
5. „ Eisleben
6. „ Eilenburg
7. „ Naumburg
8. „ Anhalt

VII. Bezirk Hannover.
1. Kreis Hannover
2. „ Hoya-Diepholz
3. „ Lüneburg
4. „ Stade
5. „ Harburg
6. „ Hildesheim
7. „ Ostfriesland
8. „ Osnabrück
9. „ Oldenburg

VIII. Bezirk Schlesw.-Holst.
1. Kreis Schleswig
2. „ Altona
3. „ Heyde
4. „ Reinfeld

IX. Bezirk Westphalen.
1. Kreis Münster
2. „ Minden
3. Kreis Paderborn
4. „ Herford
5. „ Arnsberg
6. „ an der Ruhr
7. „ Siegen
8. „ Lippe

X. Bezirk Hessen.
1. Kreis Kassel
2. „ Corbach
3. „ Eschwege
4. „ Hanau
5. „ Hersfeld

XI. Bezirk Nassau.
1. Kreis Frankfurt
2. „ Rhein-Lahn
3. „ Westerwald

XII. Bezirk am Rhein.
1. Kreis Cöln
2. „ Bonn
3. „ Düsseldorf
4. „ Crefeld
5. „ Duisburg-Essen
6. „ Elberfeld
7. „ Schwelm
8. „ Aachen
9. „ Trier
10. „ St. Wendel

XIII. Bezirk Königr. Sachsen.
1. Kreis Dresden (Stadt)
2. „ Dresden
3. „ Leipzig (Stadt)
4. „ Leipzig
5. „ Zwickau
6. „ Bautzen

XIV. Braunschweig.
1. Kreis Braunschweig
2. „ Blankenburg

XV. Bezirk Thüringen.
1. Kreis Erfurt
2. „ Weimar
3. „ Jena
4. „ Eisenach
5. „ Hildburghausen
6. „ Saalfeld
7. „ Gotha
8. „ Altenburg
9. „ Sondershausen
10. „ Gera

XVI. Bezirk Meklenburg.
1. Kreis Schwerin
2. „ Rostock
3. „ Güstrow
4. „ Stavenhagen

(isolirt Sigmaringen.)

Digitized by Google

ARCHIV

DER

PHARMACIE.

Eine Zeitschrift

des

Norddeutschen Apotheker-Vereins.

Herausgegeben vom Directorium unter Redaction

von

H. Ludwig.

XX. Jahrgang.

Im Selbstverlage des Vereins.

In Commission der Buchhandlung des Waisenhauses in Halle a/S.

1870.

Bley'sches Vereinsjahr.

Digitized by Google

ARCHIV

DER

PHARMACIE.

Zweite Reihe CXLIV. Band.
Der ganzen Folge CXCIV. Band.

Unter Mitwirkung der Herren

Arno Aé, Berlandt, E. Claassen, H. Eulenberg, O. Frölich, F. A. Flückiger, J. B. Ganser, A. Geuther, E. Hallier, L. W. Jassoy, Julius Müller, Th. Rieckher, J. Schnauss, E. Schering u. H. Vohl

herausgegeben vom Directorium unter Redaction

von

H. Ludwig.

Bley'sches Vereinsjahr.

Im Selbstverlage des Vereins.
In Commission der Buchhandlung des Waisenhauses in Halle a/S.
1870.

Digitized by Google

ARCHIV DER PHARMACIE.

CXCIV. Bandes erstes Heft.

A. Originalmittheilungen.

I. Chemie und Pharmacie.

Die officinelle Phosphorsäure und die Nachweisung der phosphorigen Säure in derselben.

Von Dr. Rieckher in Marbach.*)

Vor 3 Jahren war es die officinelle Phosphorsäure, resp. ihre Darstellung, welche mich beschäftigte, um gelegentlich jenes scharfe und kurze Dictum Hager's in seiner Kritik der Pharmacop. Germaniae zu prüfen. Sein Ausspruch „die schlechte Vorschrift der Pharm. Boruss. VII. ist gewählt" wurde damals die Veranlassung für mich, noch einmal nach den Gründen für diese kurze Abfertigung zu suchen. Was das Verhältniss des Phosphors zur Salpetersäure betrifft, die Art den Phosphor zu oxydiren und die überflüssige Salpetersäure zu entfernen, so kam ich damals schliesslich zu dem Resultat, dass die Vorschrift denn doch nicht so zu verachten und das gefällte Urtheil ein zu strenges, wenn nicht ungerechtes sei.

Vor einigen Wochen nahm ich Veranlassung, einem meiner Zöglinge die Bereitung der Phosphorsäure im Kleinen zu zeigen, indem ich in einer Porcellanschale 1 Unze Phosphor mit 12 Unzen offic. Salpetersäure übergoss, einen Glastrichter von entsprechender Grösse darüber stülpte, zuerst im

*) Als Separatabdruck aus dem Neuen Jahrb. f. Pharmacie von d. Hrn. Verfasser erhalten. *Die Red.*

Digitized by Google

Wasserbad und dann im Sandbad mittelst einer einfachen Weingeistlampe erhitzte bis aller Phosphor gelöst war. Die Lösung wurde zur Verjagung der überflüssigen Salpetersäure stärker erhitzt, als auf einmal die vorher ganz klare und farblose Flüssigkeit sich grauschwarz trübte. Wenige Minuten später sah man, ohne dass die Flüssigkeit zu kochen aufhörte, in dem farblos gewordenen Fluidum schwarze, glänzende Partikelchen herumschwimmen und kurze Zeit nachher aus der syrupdick gewordenen Flüssigkeit kleine Flämmchen zum Vorschein kommen, eine Erscheinung, welche nur einige Minuten dauerte. Der Rückstand war nach dem Erkalten beinahe fest, zog rasch Feuchtigkeit aus der Luft an und verflüssigte sich zu einem dicken Syrup. — Die Erklärung dieser Erscheinung ist ganz einfach: Die schwarzen Partikelchen waren nichts anderes als metalliches Arsen, reducirt aus der arsenigen Säure durch die Gegenwart der phosphorigen Säure, die kleinen Flämmchen waren selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas, entstanden durch die Umsetzung phosphoriger Säure bei Gegenwart von Wasser:

$$4\,PO^3 + 12\,HO = PH^3 + 3\,(PO^5, 3\,HO).$$

Ich hatte also jene schon von Liebig und Wöhler vor vielen Jahren beobachtete und von Duflos in seinem chem. Apothekerbuch genauer beschriebene Reaction vor mir, welche ich vor 3 Jahren vergebens erwartet habe und welche ich, obwohl mit denselben Materialien arbeitend, nachher nicht wieder erhalten konnte.

Diese interessante Reaction dürfte eine eingehendere Besprechung verdienen. Hat man die Oxydation des Phosphors in einem langhalsigen Kolben oder noch besser in einer Retorte mit angelegter Vorlage beendet, giesst die etwas erkaltete Flüssigkeit in eine Porcellanschale und setzt sie auf freies Feuer, so tritt nach einiger Zeit während des Kochens eine stürmische Reaction ein, welche, wenn man mit grösseren Quantitäten arbeitet, eine äusserst heftige, wenngleich kurz andauernde sein kann. Eine Masse rothgelber Dämpfe entwickelt sich bald auf einmal (bei grösseren Mengen), bald weniger heftig aber länger dauernd (bei geringeren). Die

Digitized by Google

Flüssigkeit, welche vorher entschieden gelb oder gelblich gefärbt war, ist jetzt farblos geworden. Es ist dies die Oxydation der phosphorigen Säure zu Phosphorsäure. Nachdem die farblose Flüssigkeit einige Zeit lang weiter eingedampft worden, können nach Duflos zwei Fälle eintreten; entweder sie färbt sich plötzlich grauschwarz oder es kommen bei fortgesetztem Erhitzen Flämmchen aus der Mitte der Flüssigkeit zum Vorschein. Diese beiden Reactionen gehören der phosphorigen Säure an, können aber, wie in dem oben angeführten Beispiele ersichtlich, in derselben Flüssigkeit nacheinander auftreten.

Die nächste Frage war, ist durch die Reduction der arsenigen Säure zu Metall und durch die Zerlegung des Wassers unter Bildung von Phosphorwasserstoff alle phosphorige Säure oxydirt worden und die rückständige syrupdicke Phosphorsäure frei von PO^3? Obwohl diese Frage a priori mit Nein beantwort werden musste, so gab doch eine Probe der mit Wasser verdünnten Säure mit einigen Tropfen Quecksilberchlorid versetzt keine Veränderung zu erkennen. — Die Pharm. Germ. entbehrt jeder Angabe und die Ph. Würtemb. enthält eine zu unbestimmte, so dass ich erst nach längerem Hin- und Hersuchen das rechte Verhältniss glaube getroffen zu haben. Gleiche Theile der offic. Phosphorsäure und einer Sublimatlösung von 2 Gran auf die Drachme gemischt und in einem Reagenscylinder erwärmt, jedoch nicht über 80°, zeigten sich als ein sehr empfindliches Reagens auf phosphorige Säure. Geringere Mengen derselben verursachen beim Erwärmen ein Opalisiren, welches nach 24 Stunden einen geringen Niederschlag von Calomel zur Folge hat, während die überstehende Flüssigkeit absolut klar erscheint. Spuren von phosphoriger Säure erzeugen erst nach 2—3 Stunden eine schwache Opalisation. Unsere oben erhaltene Phosphorsäure verursachte mit Wasser verdünnt bis zur Stärke der offic. Säure und mit gleichem Volum der Sublimatlösung versetzt, ein Opalesciren, enthielt also noch phosphorige Säure.

Um die Temperatur zu bestimmen, in welcher die Reaction der phosphorigen Säure 1. gegen Salpetersäure, 2. gegen

Digitized by Google

arsenige Säure und 3. gegen Wasser vor sich geht, wurden 2 Unzen Phosphor und 24 Unzen offic. Salpetersäure ganz wie das erstemal behandelt, bis der Phosphor bis auf einige Gran gelöst war. Am andern Tage wurde die Flüssigkeit auf einer Lampe erhitzt und folgende Bestimmüngen gemacht: Bei 50° bildeten sich stecknadelkopfgrosse Gasblasen, welche an der Oberfläche unter Entwicklung eines weissen Rauches zerplatzten; der noch vorhandene Phosphor veranlasst schwache Gasentwicklung, welche bei 70° schneller vor sich geht; zwischen 80 und 90° kommen kleine Phosphorkügelchen an die Oberfläche und werden theils mit, theils ohne Verbrennung oxydirt. Bei 90° ist sämmtlicher Phosphor gelöst. Bei 100° zeigen sich, während die Flüssigkeit kocht, Blasen mit rothem Dampf erfüllt und die Flüssigkeit färbt sich gelb; bei 108 bis 115° dauert die Blasenbildung fort, während die Flüssigkeit heller wird; bei 120° kommen die Dämpfe von NO^4 reichlicher. Bei 124° erscheinen rothe Dämpfe und Gasblasen seltener; bei 130° treten Dämpfe von NO^5 auf. Bei 135° zeigt die Flüssigkeit nach dem Erkalten Syrupdicke, bei 150° ist sie gefärbt wie Syr. Althaeae; bei 160° hören die Dämpfe von NO^5 beinahe auf und die Flüssigkeit wird hell wie Syr. Sacchari, bei 190° gar keine Dämpfe mehr, bei 220° ist die Flüssigkeit ölartig, kocht nicht mehr und bleibt bis zu 285° ohne Veränderung. Nach dem Erkalten wurde die Säure mit Wasser verdünnt, die Porcellanschale war angegriffen und Kieselerde schied sich auf der Flüssigkeit ab. Das Filtrat giebt die Reaction auf phosphorige Säure.

Die phosphorige Säure zeigt dem zu Folge eine grosse Stabilität; über 200° erhitzt, greift die Phosphorsäure das Berliner Porcellan an. Weder die Abscheidung des Arsens noch die Bildung von Phosphorwasserstoff konnte beobachtet werden. Die Reaction der phosphorigen Säure auf die Salpetersäure findet zwischen 100° und 120° statt.

Der nächste Versuch wurde in einer tubulirten Retorte mit Vorlage gemacht und bei gleichen Temperaturbeobachtungen ebenfalls ein phosphorige Säure haltiges Product erhalten.

Digitized by Google

Das Gesammtproduct dieser 3 Versuche wurde gemischt, eingedampft, bis der Kochpunkt 110⁰ zeigte, sodann mit 2—3 Unzen offic. Salpetersäure versetzt und so lange erhitzt, bis der Kochpunkt auf 175—180⁰ gestiegen war. Die erkaltete mit Wasser verdünnte Säure gab die Reaction auf phosphorige Säure nicht mehr. — Ich ersuche desshalb Jeden meiner Collegen, seine Phosphorsäure auf diese Weise zu prüfen und wie angegeben von der phosphorigen Säure, welche selbst in verdünntem Zustande ein sehr heftiges Gift ist, zu befreien.

Da die Vorschrift der Pharm. German. und Boruss. VII. nach dem bisher Gesagten eine von PO^3 absolut freie Phosphorsäure nicht liefern, so ist der Ausspruch von Hager gerechtfertigt. Ich will indessen versuchen mit geringer Abänderung eine Vorschrift zu geben, welche den gestrengen Kritiker zufriedenstellen dürfte. Hager, Hirsch und Schacht haben in ihren Recensionen der Pharm. German. die Menge der Salpetersäure als zu gering angegeben, $13^1/_4$ bis $13^1/_2$ Theile Säure auf 1 Th. Phosphor wurde vorgeschlagen. Ich schlage das Verhältniss 1 : 14 vor. Schacht und Hirsch sind für die Behandlung im Wasserbad, Hager dagegen für das Sandbad, indem zuerst die Mischung auf 60—70⁰ erwärmt wird, bis 5 Th. übergegangen sind, welche wieder zurück gegossen werden, dann auf 80—90⁰ unter abermaligem Zurückgiessen des Destillates, worauf die Temperatur auf 100⁰ gebracht wird.

Die Regulirung der Temperatur des Sandbades, wie sie hier vorgeschrieben wird, halte ich für schwierig, wenn nicht für unausführbar. Das lässt sich über einer Lampe viel sicherer machen, wenn der untere Theil der tubulirten Retorte in einem doppelten, gut anliegenden Netz von Eisendraht mit mässig engen Maschen steht; sobald die Reaction zu heftig wird, entfernt man die Lampe; — nach der Lösung des Phosphors kann immerhin das Sandbad angewendet und wie oben bis auf 160—170⁰ erhitzt werden. Die Säure zeigt dann weder eine Reaction auf NO^5 noch auf PO^3 und wird nach der Verdünnung mit Wasser zunächst mit Schwe-

Digitized by Google

felwasserstoff behandelt, dann filtrirt und auf das vorgeschriebene specifische Gewicht gebracht. Es lässt sich die Phosphorsäure auch in einer Porcellanschale fertig machen, nachdem in einer Retorte bis zu Lösung des Phosphors erhitzt war, wenn man in der ersteren die Temperatur nicht über 180^0 treibt, bei welcher die Säure keine Einwirkung auf ächtes Porcellan zeigt.

Zusammenfassung:

1) Das Verhältniss von Phosphor zu Salpetersäure 1 : 12 ist zu knapp, da ersterer sich nur langsam oxydirt und die Menge der phosphorigen Säure wesentlich dadurch vermehrt wird.

2) Sobald die vollständige Lösung einige Zeit im Kochen erhalten wird, beginnt die Reaction der phosphorigen Säure auf die freie Salpetersäure, indem erstere sich oxydirt. In der offenen Porcellanschale erhitzt, findet diese Reaction zwischen 100 u. 120^0 statt, in der Retorte dagegen zwischen 115 u. 135^0; immer wird jedoch ein Theil beider Säuren zurückgehalten.

3) Die Reduction der arsenigen Säure zu Metall durch die phosphorige Säure sowie die Oxydation der letzteren durch Zerlegung von Wasser in selbstentzündlichen Phosphorwasserstoff und Phosphorsäure finden in einer weit höhern Temperatur statt; beide sind jedenfalls durch eine gewisse Menge phosphoriger Säure bedingt und von gewissen noch nicht näher gekannten Bedingungen abhängig, daher ihr Eintreten mehr ein zufälliges und desshalb seltenes ist.

4) Die Ansicht von Duflos, dass die eine oder die andere der in 3 angeführten Erscheinungen eintreten kann, ist dahin zu modificiren, dass unter gewissen Umständen und hauptsächlich durch die Menge der anwesenden phosphorigen Säure bedingt, beide Reactionen nach einander eintreten können, von denen die letztere jedoch immer in höherer Temperatur sich vollzieht als die erstere.

5) Die Frage, ob, wenn die Reduction der arsenigen Säure durch die phosphorige sich vollführe, die Phosphorsäure frei von Arsen sei, lässt sich bejahend beantworten, da immer noch ein Ueberschuss von phosphoriger Säure vorhanden sein muss.

Digitized by Google

6) Die Frage, ob durch Zerlegung des Wassers durch die phosphorige Säure, die letztere ganz aus der kochenden Phosphorsäure verschwunden sei, ist entschieden zu verneinen, doch ist durch einen nachträglichen Zusatz von Salpetersäure die noch vorhandene phosphorige Säure in Phosphorsäure überzuführen.

7) Die Angabe von Fresenius (Qualitat. Analyse 11. Aufl. 189), dass phosphorige Säure in Verbindung mit wenig Wasser beim Erhitzen in Phosphorsäure und nicht selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas zerfalle, ist dahin zu berichtigen, dass das sich entwickelnde H^3P in der That selbstentzündliches ist.

8) Die wichtigste Reaction bei der Prüfung der offic. Phosphorsäure bleibt die auf phosphorige Säure, weil nicht allein die letztere ein sehr heftiges Gift selbst im verdünnten Zustande ist, sondern auch mit erstaunlicher Hartnäckigkeit von der kochenden Säure zurückgehalten wird.

9) Die Prüfung der Phosphorsäure auf einen Gehalt an phosphoriger Säure geschieht mittelst Quecksilberchloridlösung, wobei jedoch ein Ueberschuss der letzteren und eine Erwärmung bis auf 80° das Eintreten der Reaction wesentlich begünstigen. Gleiche Volumina der officinellen oder einer ebenso verdünnten Phosphorsäure und einer Sublimatlösung (2 Gran HgCl auf 1 Drachme Wasser) dürften das zweckmässigste Verhältniss sein.

10) Salpetersaures Silberoxyd als Reagens auf phosphorige Säure wurde absichtlich nicht gewählt, weil die Reduction und die Abscheidung des metallischen Silbers langsam eintritt und ein kostbares Reagens nur zu leicht von der Verwendung eines Ueberschusses, welcher hier nothwendig ist, abhält.

11) Das Eindampfen der Phosphorsäurelösung kann in einer Retorte wie in einer ächten Porcellanschale geschehen. In letzterem Falle, d. h. an offener Luft, geht die Verdampfung rascher und bei niederer Temperatur vor sich. So findet die Reaction zwischen der phosphorigen Säure und der Salpetersäure in der offenen Schale zwischen 100 und 120° statt,

Digitized by Google

während derselbe Process in der Retorte sich zwischen 115 — 125° vollzieht.

12) Bei 270—285° wird selbst das Berliner Porcellan von der Phosphorsäure angegriffen, das Glas der böhmischen Retorte nicht.

13) Das Verhältniss des Phosphors zur Salpetersäure sollte auf 1 : 14 gestellt werden, um die Menge der phosphorigen Säure möglichst zu vermindern.

14) Die Oxydation des Phosphors im Wasserbad führt zu langsam zum Ziel, die im Sandbad und unter Einhaltung festgesetzter Temperaturen ist zu precär und fast unausführbar. Eine durch ein enganliegendes doppeltes Drahtgeflecht geschützte Retorte gestattet ohne Gefahr die Anwendung einer gewöhnlichen Spirituslampe, durch deren zeitweise Entfernung die Reaction gemässigt werden kann.

15) Die Oxydation des Phosphors geschieht in einer tubulirten Retorte mit Vorlage, um das Destillat zurückgiessen zu können. Das Erhitzen geschieht so lange bis aller Phosphor gelöst und die Flüssigkeit absolut farblos geworden ist.

16) Das weitere Eindampfen kann in der Retorte oder in einer Porcellanschale bei einer bis 175° gehenden Temperatur geschehen bis das Product das 2½ fache Gewicht des angewandten Phosphors hat. Jedenfalls prüfe man auf phosphorige Säure, ehe man das ganze Quantum Säure mit Wasser verdünnt.

17) Zwischen 160 und 175° kann die Salpetersäure neben der heissen und concentrirten Phosphorsäure nicht bestehen; eine bis zu dieser Temperatur erhitzte Phosphorsäure wird keine Reaction mehr auf Salpetersäure geben.

Marbach, im Juni 1870.

Digitized by Google

Ueber Ferrum oxydatum dialysatum.

Von Apotheker Berlandt in Buckarest.

Seit zwei Jahren beschäftige ich mich mit der Bereitung von Ferrum oxyd. dialysat. und habe oft grössere Quantitäten davon bereitet. Bei dieser Operation blieb mir gewöhnlich Ferrum oxydat. hydricum. Wenn ich dieses zur nächsten Operation verwendete, traten immer Schwierigkeiten ein; es löste sich das Ferrum oxydat. hydr. nicht ganz und das Präparat hatte verschiedene physikalische Eigenschaften. Ferrum oxyd. dialysat. aus frisch gefälltem Ferrum oxyd. hydr. ist schwarzroth glänzend, während jenes aus alt gefälltem opalisirend ist und später etwas Bodensatz ablagert. Hiervon ist das Licht die Ursache, wie dieses bei Aufbewahrung des Ferrum oxydatum hydr. in Aqua längst bekannt ist.

Eben der häufige Gebrauch von Ferrum oxyd. dialysat. veranlasste mich, da die beiden Dialysatoren, mit welchen ich arbeite, nicht hinreichten und die Operation sehr langsam vor sich ging, den Versuch mit einer Schweinsblase zu machen, welche ich, nachdem ich selbe gut ausgewaschen mit einem Glasrohr von 10 M. M. Weite verband, ohne die Oeffnung der Glasröhre zu schliessen, zur Hälfte mit der Auflösung von Ferr. sesquichlorat. und Ferr. oxyd. hydr. gefüllt, in ein Becherglas einhing und dieses mit destillirtem Wasser füllte. Schon den nächsten Tag sah ich den guten Erfolg. Ich acht Tagen war die Flüssigkeit vollkommen dialysirt, während jene Flüssigkeiten, welche ich gleichzeitig mit den Dialysatoren in Arbeit nahm, eine gleiche Quantität zu dialysiren 14—18 Tage in Anspruch nahmen.

Ueber Quecksilberchlorid-Chlornatrium und seine therapeutische Anwendung.

Von Julius Müller, Apotheker in Breslau.

(Vorgetragen in der Schlesischen Gesellschaft für vaterländische Cultur; Medicinische Section d. 1. Juli 1870.).

Ende des vorigen Jahres legte mir einer der Allerheiligen-Hospital-Aerzte, Herr Dr. E. Stern, der den therapeu-

Digitized by Google

tischen Theil dieser Arbeit übernahm, die Frage vor, ob es nicht eine lösliche Quecksilberverbindung gebe, die nicht wie das Quecksilberchlorid reizend auf den Organismus beim Injiciren wirke. Mein Augenmerk fiel sofort auf die chemische Doppelverbindung, welche das Quecksilberchlorid mit dem Chlornatrium wie mit allen Haloidverbindungen giebt. Es ist bekannt, dass die Verbindung von 1 Aequivalent Quecksilberchlorid mit 1 Aequivalent Chlornatrium nicht mehr sauer reagirt, ja ich sah zu meiner Freude, dass, setzt man eine grössere Menge Chlornatrium dem Quecksilberchlorid zu, diese Flüssigkeit Eiweisslösung nicht mehr fällt; 10 Theile Chlornatrium zu 1 Theile Quecksilberchlorid gefügt, lässt auch in concentrirter Lösung Eiweiss völlig klar. Es liess sich also erwarten, dass die reizende Beschaffenheit des Quecksilberchlorids durch einen Zusatz von Chlornatrium, wenn nicht ganz aufgehoben, so doch erheblich vermindert würde. In der That wurde dies vom Herrn Dr. Stern bestätigt.

Später begann die Frage, wie denn bei der Schmierkur das Quecksilber überhaupt wirken könne, mich zu interessiren. Hier will ich erwähnen, trotzdem Unkenntniss der Literatur in der Wissenschaft als Entschuldigung nicht gilt, da ich mich bis dahin noch nie mit physiologischer Chemie beschäftigt hatte, dass ich von der Existenz eines Werkes von Voit und Overbeck nichts wusste und die Entdeckungen dieser Physiologen mir völlig fremd waren. Ich ging von dem alten chemischen Grundsatz aus „corpora non agunt, nisi soluta;“ es muss das Quecksilber, wenn es wirken soll, in Lösung gegangen sein. Und durch welches Agens, so frug ich mich, kann diese Lösung bei der Schmierkur hervorgerufen werden? Einzig durch den an Chlornatrium so reichen Schweiss. — Trotzdem ich mir das Wie dieser Einwirkung a priori nicht erklären konnte, schüttelte ich Quecksilbersalbe mit einer concentrirten Chlornatriumlösung bei einer Temperatur von 35° C. längere Zeit, filtrirte dann ab und bekam in dem Filtrat mit Schwefelwasserstoff die unzweideutigste Quecksilberreaction. Woher kam dieselbe? Giebt nicht vielleicht die Quecksilbersalbe, mit Wasser allein geschüt-

Digitized by Google

telt, nach dem Abfiltriren mit Schwefelwasserstoff die Reaction, oder sind in der Salbe fettsaure Quecksilberverbindungen, die sich mit dem Chlornatrium in lösliches Quecksilberchlorid, umwandeln, oder endlich, giebt das metallische Quecksilber mit Chlornatrium geschüttelt, an letztere Lösung Quecksilber ab? — Die erste Frage musste ich, wie vorauszusehen, verneinen; es löste sich beim Schütteln der Quecksilbersalbe mit Wasser nicht eine Spur von Quecksilber auf. Die zweite Frage zeigte sich ebenfalls als verneinend zu beantworten; ich stellte mir ganz frisch bereitete Quecksilbersalbe, in der also Oxydationsstufen des Quecksilbers absolut nicht vorhanden sein konnten, dar und schüttelte diese mit Kochsalzlösung; das Filtrat zeigte die deutlichste Quecksilberreaction. Es konnte also nur metallisches Quecksilber das sich Lösende sein. Ich schüttelte reines Quecksilber mit reiner concentrirten Chlornatriumlösung längere Zeit und erhielt in der That nach dem Abfiltriren mit Schwefelwasserstoff nicht blos eine braune Färbung, sondern einen sich nach und nach zu Boden setzenden schwarzen Niederschlag von Schwefelquecksilber. Um nun zu sehen, wie viel Quecksilber sich unter den günstigsten Bedingungen vermittelst Chlornatrium lösen könne, stellte ich mir durch Reduciren des Quecksilberchlorids mittelst Zucker bei Gegenwart von freiem Kali auf das Feinste vertheiltes Quecksilber dar und schüttelte dieses längere Zeit bei 35° C. mit einer concentrirten Chlornatriumlösung. Abfiltrirt ergab die Analyse im Mittel dreier Untersuchungen, dass in der Flüssigkeit 0,046% Quecksilber gelöst waren und zwar als Quecksilberchlorid - Chlornatrium mit überschüssigem Chlornatrium, einer Form, die, wie Anfangs erwähnt, Eiweisslösung nicht fällt, auch nicht nach Zusatz einer dem Magensaft entsprechenden sauren Flüssigkeit. Mit Hülfe dieser Thatsache nun erklärte ich mir die Wirkung der Quecksilbersalbe einfach so, dass beim Einreiben derselben die Bildung des Schweisses befördert, dieser nun Quecksilber als Quecksilberchlorid - Chlornatrium löst und diese Lösung trotz ihres so geringen Quecksilbergehaltes die Syphilis heilende Wirkung auf den Organismus ausübt.

Digitized by Google

Erst jetzt, wo das Interesse für diesen Gegenstand bei mir ein immer regeres wurde, bekam ich die schöne Arbeit über Merkur und Syphilis von Overbeck zu Gesicht. Ersah ich auch daraus, dass die Löslichkeit des Quecksilbers beim Schütteln mit Chlornatrium haltigen Flüssigkeiten eine von Mialhe gefundene bekannte Thatsache ist, dass ferner Voit und Overbeck dieser Lösung die Hauptwirkung bei der Schmierkur zuschrieben, so bin ich doch in einigen Punkten durch von mir gemachte Beobachtungen anderer Ansicht: Voit z. B. sagt in seinem Werk „physiologische Untersuchungen,“ dass der Sublimat im Blut in eine Doppelverbindung des Quecksilberoxydalbuminats mit dem Chlornatrium übergehe, welche das Endproduct darstelle, in das die sämmtlichen Quecksilberpräparate im Organismus verwandelt werden. Bedenkt man nun aber, dass die Verwandtschaft des Chlors zum Quecksilber im Quecksilberchlorid die grösste ist, welche das Chlor zu irgend einem Metall hat, so gross, dass, wenn man Quecksilberchlorid mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, beim Erkalten sich nach wie vor Quecksilberchlorid ausscheidet, so kann man sich wohl denken, dass das bei der Schmierkur zu Quecksilberchlorid gelöste Quecksilber ebenso wenig, wie das innerlich genommene Quecksilberchlorid, in Quecksilberoxydalbuminat sich verwandelt.

Geht das Quecksilber überhaupt mit Eiweiss im Organismus in Verbindung — ich komme darauf bald zurück — so ist es gewiss als Quecksilberchlorid-Albuminat-Chlornatrium. Einen chemischen Beweis glaube ich in folgendem Versuch dafür gefunden zu haben: Setzt man zu Eiweisslösung Quecksilberchlorid, so erhält man einen Niederschlag, der aber nicht aus Quecksilberoxydalbuminat, sondern aus Quecksilberchloridalbuminat besteht; denn schüttelt man diesen Niederschlag, den man auf das Sorgfältigste ausgewaschen hat, mit Aether, der bekanntlich Quecksilberchlorid löst, filtrirt von dem nicht Gelösten ab, so kann man nach dem Eindampfen des Aethers durch Schwefelwasserstoff leicht nachweisen, dass sich Quecksilberchlorid gelöst hat. Das gefällte Albuminat enthält das Quecksilber also als Quecksilberchlorid.

Digitized by Google

Dieses Quecksilberchloridalbuminat löst sich in wenig Chlornatriumlösung leicht auf. Kocht man diese Lösung, so fällt Eiweiss zu Boden und alles Quecksilberchlorid bleibt als Quecksilberchlorid-Chlornatrium in Lösung. Dieses Verhalten erkläre ich mir so: Löst man Quecksilberchloridalbuminat in Chlornatrium, so trennt sich das Quecksilberchloridalbuminat; das Quecksilberchlorid verbindet sich vermöge des Strebens zur Bildung der Doppelverbindung mit dem Chlornatrium zu Quecksilberchlorid-Chlornatrium, das Eiweiss wird frei und gerinnt beim Erhitzen. Ist diese Erklärung richtig, so wäre also im Organismus das in Lösung sich befindliche Quecksilber nicht als Quecksilberchloridalbuminat resp. Quecksilberoxydalbuminat-Chlornatrium, sondern als Quecksilberchlorid-Chlornatrium neben dem Eiweiss vorhanden. Etwas scheint mir sehr für diese Annahme zu sprechen: Overbeck bemerkt in seinem Werke, dass, da man selten bei der Schmierkur oder innerlichem Quecksilbergebrauch neben Quecksilber Eiweiss im Harn findet, das Quecksilberoxydalbuminat-Chlornatrium sich wieder spalten müsse, damit das Quecksilber als Quecksilberchlorid frei von Eiweiss ausgeschieden werden könne; eine Annahme, die mir nicht viel Wahrscheinlichkeit hat. Viel leichter zu erklären ist die Eiweisslosigkeit des Harns trotz Quecksilbergehaltes, wenn man fest hält, dass das Quecksilberchlorid verbunden mit einem Ueberschuss von Chlornatrium neben dem Eiweiss sich befindet. Freilich würde hierdurch die Overbeck'sche Theorie der Quecksilber-Wirkung, die darin besteht, dass die Verbindung des Quecksilberchlorids mit dem Eiweiss es ist, die die antisyphilitische Kraft der Mercurpräparate bedingt, nicht in Einklag zu stellen sein. Falsch entschieden ist die Theorie von Michaelis. Er sagt: Die Syphilis ist bedingt durch ein die Schicksale des Eiweisses theilendes organisches Gift; bringt man nun durch Sublimat das Eiweiss zum Gerinnen, so tilgt man dadurch auch das Gift. Nun fällt aber die Verbindung, die bei der Schmierkur durch den Schweiss in Lösung geht — eben das Quecksilberchlorid-Chlornatrium mit Ueberschuss von Chlornatrium Eiweiss nicht; ebenso indiffe-

Digitized by Google

rent verhalten sich gegen Eiweiss die Quecksilber - Lösungen, die man erhält, wenn man die heut angewandten Quecksilberpräparate wie Calomel, Quecksilberoxyd, Quecksilberjodid, Quecksilberjodür, Quecksilberoxydul und, wie schon angegeben, Quecksilberchlorid mit Chlornatriumlösung schüttelt, und ich fand, dass alle Quecksilberpräparate mit Ausnahme des wohl nur noch in den seltensten Fällen angewandten schwarzen oder rothen Schwefelquecksilbers mit Chlornatriumlösung bei einer Temperatur von 35° mehr oder weniger Quecksilber an dieselben abgeben. Alle diese Lösungen enthalten entweder die Doppelverbindung von Quecksilberchlorid - Chlornatrium oder eine dieser Verbindung völlig analoge mit Ueberschuss von Chlornatrium; keine fällt Eiweiss. Mag nun aber auch die Overbeck'sche Theorie, nach der das Quecksilberchlorid mit dem Eiweiss im Organismus sich verbindet, oder die meinige, nach der das Quecksilberchlorid - Chlornatrium verbunden mit Chlornatrium neben Eiweiss wirkt, die richtige sein; ich meinerseits zog aus den Beobachtungen zwei Schlüsse:

1) Da bei der Schmierkur die Menge des Quecksilbers, die sich auflöst, also zur Wirkung kommt, eine immer nur minimale sein kann, muss das Quecksilber gelöst und zwar in ganz kleinen Dosen angewandt werden.

Ich bemerke hierzu, dass für den Chemiker gar nichts Befremdendes darin liegt, durch so minimale Mengen von Quecksilber so erhebliche Erfolge zu erzielen. Colin — bestätigt durch Justus von Liebig in „über Gährung und Quelle der Muskelkraft" — giebt an, dass eine Spur Quecksilberoxyd die Wirkung der Hefe auf Zucker sofort aufhebt. Wir sehen hier, dass die Spur Quecksilberoxyd gewiss störend auf den einen organischen Körper, die Hefenzelle, wirkt ohne doch auf die andere organische Substanz, den Zucker, irgend einen Einfluss auszuüben; analog also wie bei Anwendung des Sublimats bei Syphilis. Die geringe Menge desselben zerstört hier das organische, die Syphilis bedingende Gift, ohne die anderen organischen Körper des Organismus zu zersetzen;

Digitized by Google

2) gelangte ich, gestützt auf die Beobachtung, dass das metallische Quecksilber wie alle Quecksilberpräparate mit Ausnahme des absolut unlöslichen Schwefelquecksilbers durch Chlornatriumlösung, also gewiss auch durch die an Chloriden so reichen thierischen Flüssigkeiten in einer Form gelöst werden, die Eiweiss nicht fällt, zu dem Schluss, dass die Einverleibung des Quecksilbers in einer Verbindung geschehen muss, die Eiweisslösung nicht fällt, also als Quecksilberchlorid - Chlornatrium mit einem Ueberschuss von Chlornatrium. — In dieser Form wird alles Quecksilberchlorid im Organismus ohne irgend welche Störung zu veranlassen sofort zur Wirkung kommen, wogegen bisher bei Anwendung von Quecksilberchlorid ohne Chlornatrium sicher ein grosser Theil des Sublimats durch das Eiweiss des Organismus gefällt, also augenblicklich gewiss unwirksam gemacht wurde und hierdurch die mannichfachen Störungen im Organismus beim Sublimatgebrauch veranlasst wurden.

In Betreff der therapeutischen Anwendung erlaube ich mir nur soviel mitzutheilen, als zur Bestätigung der oben aufgestellten Schlüsse nöthig ist: Das Quecksilberchlorid - Chlornatrium mit Ueberschuss von Chlornatrium wurde in ganz kleinen Dosen in der chirurgischen Station des Allerheiligen-Hospitals zu Breslau mit gütiger Erlaubniss des Primär-Arztes Herrn Dr. Hodann von Herrn Dr. Emil Stern angewandt. Das Wesentliche des von Letzterem gehaltenen Vortrages ist kurz folgendes: Das Mittel wirkt subcutan wie innerlich angewandt in keiner Weise reizend, macht nur selten Speichelfluss und niemals Störung der Gravidität. 54 an Syphilis Leidende genasen auffallend schnell beim inneren Gebrauch relativ kleiner Mengen Quecksilbers in genannter Doppelverbindung. — Herr Dr. Stern theilt Ausführlicheres darüber in einem Fachjournal mit.

Breslau, den 30. Juli 1870.

Digitized by Google

Ueber das Jodsilber.

Von Dr. J. Schnauss in Jena.

Im Julihefte dieses Archivs erschien ein interessanter Aufsatz des Herrn Apothekers Blass über obiges Thema, namentlich in photographisch-chemischer Beziehung. Auch mein Name kommt darin vor, woraus mir eben die Veranlassung zu diesem vorliegenden kleinen Artikel gegeben wird.

Es ist zu bedauern, dass Herr Blass gerade meine erste und älteste Arbeit über diesen Gegenstand citirt, welche, im Jahre 1852, demnach vor 18 Jahren verfasst, im 124. Bd. 1. Heft dieses Archivs Aufnahme fand und natürlicherweise längst antiquirt ist, wie dies in einer sich so rasch entwickelnden Wissenschaft, wie die photographische Chemie, nicht anders möglich war. Und zwar bin ich es selbst, der in diesem selben Archiv (Bd. 132. 3. Heft. Ueber ein Haloïdsauerstoffsalz des Silbers) eine Stelle des früheren Artikels widerruft, die nemlich, dass sich das Jodsiber nur wenig im Silbersalpeter löse, während dies thatsächlich, wie ich später fand, in bedeutender Menge geschieht. Ferner behauptete ich sebst vor 18 Jahren nicht, wie Herr Blass glaubt, dass das Licht nur eine chemische Aenderung des Silbernitrates bewirke, ohne von Einfluss auf die darunter befindliche AgJ-schicht zu sein. — Darin hat mich Herr B. gänzlich missverstanden — sondern ich nahm zur Erklärung der grossen Lichtempfindlichkeit der nassen, d. h. mit einem Ueberschuss von Silbernitratlösung bedeckten Jodsilbercollodiumplatten an, dass das Licht zuerst durch erstere Lösung dringen müsse, bevor es zu dem AgJ gelange, um dieses AgJ alsdann dahin zu disponiren, dass es bei der darauf folgenden Entwickelung des unsichtbaren Bildes das hierbei aus dem Silbernitrat durch den Entwickler reducirte metallische Silber anziehe! Ich müsste nicht eine 15jährige photographische Praxis hinter mir haben, wenn ich jemals jene unsinnige Behauptung hätte aussprechen können! Ebenso verwechselt Herr Blass beständig die Fixirmittel mit den Hervorrufern, Grund genug, anzunehmen,

dass er selbst nur wenige photographische Versuche angestellt hat. Jedem photographischen Practiker muss ein gelinder Schauder überlaufen, wenn er z. B. das Cyankalium unter die Hervorrufer gezählt findet, anderntheils die Gallussäure unter die Fixirmittel! — Es kann wohl kaum ein interessanteres Thema der photographischen Chemie geben, als die Entwickelung des anfangs unsichtbaren, aber nichts destoweniger vorhandenen, daher nur latenten Bildes einer Jodsilberschicht! Man behauptet nicht zu viel, wenn man sagt, dass dieser chemisch-photographische Prozess der Grundstein ist, auf welchem die ganze photographische Kunst erbaut wurde. Denn die bewundernswürdige Vollendung des Lichtdruckes, sowie der übrigen ähnlichen Methoden zur Vervielfältigung der Photographien, als deren Basis das Kalibichromat mit einem organischen Bindemittel anzusehen ist und die unter den Namen des Kohle- und Pigmentdruckes bekannt sind, sie alle würden gänzlich werthlos ohne die photographischen Negative resp. Glaspositive, deren Entstehung wir eben jenem wichtigen Entwickelungsprocess verdanken! Man möge daher entschuldigen, wenn ich hier etwas näher darauf eingehe, um so mehr, als die photographische Chemie ein von Seiten der Fachchemiker noch immer unverantwortlich vernachlässigtes Stiefkind ist! Man vergleiche nur z. B. die Angaben der chemischen Handbücher, besonders der vor einem Decennium erschienenen, über das Jodsilber, mit dem, was den wissenschaftlich gebildeten Photographen bereits darüber bekannt, leider aber meist nur in photographischen Fachschriften widerlegt worden ist.

Stellt man Jodsilber dar, so ist vor Allem genau zu beachten, ob bei dessen Fällung durch ein Jodalkalimetall aus Silbersalpeter ersteres oder letzteres im Ueberschuss vorhanden war. Hiernach modificiren sich nicht allein die actinischen, sondern auch die rein physikalischen Eigenschaften desselben. Unter Actinismus versteht man neuerdings das Verhalten chemischer Körper gegen das Sonnenlicht. War das Jodkalium im Ueberschuss, so ist das Jodsilber gänzlich unactinisch und von Farbe fast weiss, sehr

Digitized by Google

voluminös, besonders während des späteren Auswaschens schwillt es zu seinem doppelten Volumen an und setzt sich nur langsam zu Boden. Dagegen ist das mit etwas überschüssigem Silbersalpeter dargestellte Jodsilber von schön citronengelber Farbe, setzt sich rasch zu Boden und bräunt sich im Sonnenlichte bald. Zu diesen Versuchen können die betreffenden Niederschläge vollständig mit destillirtem Wasser ausgewaschen werden, ohne dass sie dadurch ihre genannten Eigenschaften verlieren. Die Resultate bleiben dieselben, wenn man zur Fällung des Jodsilbers anstatt eines Jodalkalimetalles ein lösliches schweres Jodmetall, z. B. Jodcadmium nimmt. Es existiren daher offenbar zwei Modificationen des Jodsilbers, von denen die eine als nicht actinisch, mit — AgJ, die andere als actinisch mit + AgJ zu bezeichnen wäre. Beide verdienten eine genaue quantitative Elementaranalyse, resp. eine Bestimmung ihres wahrscheinlich differirenden Atomgewichtes. Unterwirft man die beiden AgJ-Modificationen dem Einfluss einer reducirenden Substanz, mit anderen Worten, dem photographischen Entwickler, nemlich einer Pyrogallussäurelösung oder Eisenvitriollösung, so entsteht bei beiden keine Veränderung. Sowie man aber einen Tropfen Silberlösung der genannten Mischung beifügt, so schwärzen sich beide Niederschläge. Diesem Verhalten gemäss sollte man annehmen, dass es zur Bewirkung der lichtempfindlichen Schicht gleichgültig sei, ob man + oder — AgJ dazu benutzt, wenn man nur nach der Belichtung dem Entwickler etwas Silberlösung hinzufügt oder die photographische Schicht nach der Belichtung, aber vor der Entwickelung in ein verdünntes Bad von AgO, NO^5 taucht.

Allein dem ist nicht so, sondern nur das + AgJ verhält sich in diesem Fall als fähig, das latente Bild zu empfangen. Macht man diesen Versuch der Art, dass man eine mit gewöhnlichem Jodcollodium überzogene grosse Glasplatte ins Silberbad taucht (natürlich in der Dunkelkammer), so dass sie mit Jodsilber imprägnirt wird, übergiesst die eine Hälfte derselben mit wässriger Jodkaliumlösung so vorsichtig, dass auf

Digitized by Google

die andere Hälfte nichts davon gelangt, und wäscht dann alles überschüssige Jodkalium von dieser Seite der Glasplatte ab, exponirt diese Platte im Inneren der Camera obscura dem Lichte, d. h. lässt ein optisches Bild darauf fallen, taucht sie sodann im Dunkelzimmer wieder einige Augenblicke in das Silberbad und entwickelt sie hierauf, so wird man, falls die Exposition in der Camera richtig getroffen wurde, bemerken, dass nur der mit + AgJ bedeckte Theil der Platte (der also nicht mit Jodkalium übergossene) ein wirklich genügendes Bild empfangen hat, während ein solches auf dem — AgJ kaum zu sehen ist. Eigentlich sollte auf letzterem gar kein Lichteindruck sichtbar sein, doch erklärt sich dies daraus, dass auch schon eine blos mit nicht jodirtem Kollodium überzogene und sodann in AgO,NO^5lösung getauchte Platte nach dem Exponiren und Entwickeln ein schwaches Bild zeigt, was jedenfalls einer organischen lichtempfindlichen Silberverbindung des Pyroxylins (ähnlich dem Silberalbuminat) zuzuschreiben ist.

Wird ferner eine mit Jodcollodium überzogene Platte gesilbert, dem Lichte in der Camera exponirt, mit Jodkaliumlösung ganz übergossen, wieder vollständig abgewaschen, nochmals gesilbert und entwickelt, so zeigt sich ein vollständig kräftiges Bild.

Meine Versuche in dieser Richtung ergaben weiter das merkwürdige Resultat, dass, wie aus obigem hervorgeht, Jodkaliumlösung das einmal auf dem + Jodsilber vorhandene latente Bild nicht wieder zerstört, und hierdurch ferner die schon belichtete Platte gegen weitere Lichteindrücke geschützt wird. Wenn man nemlich eine wie gewöhnlich präparirte lichtempfindliche Platte nach der Exposition, nachdem sie folglich schon das latente Bild empfangen hat, mit Jodkaliumlösung übergiesst und wieder abwäscht, so kann man sie ohne Nachtheil sogar dem vollen Tageslichte aussetzen. Letztere Einwirkung, die doch so intensiv ist, bleibt vollständig unsichtbar oder findet vielmehr gar nicht statt, denn die so behandelte Platte, im Dunkelzimmer wieder ins Silberbad getaucht und entwickelt, zeigt nur das klare, im

Digitized by Google

Inneren der Camera vor der Anwendung des Jodkalium empfangene Bild.

Es haben nach mir nicht wenige tüchtige photographische Chemiker zur Ergründung des Vorganges bei Entwickelung des latenten Bildes auf Jodsilber Untersuchungen angestellt, aus denen sie aber oft sich widersprechende Theorien erbauten. Ich nenne hier als besonders verdient in dieser, wie in anderen Richtungen der photographischen Chemie den Herrn Dr. Vogel in Berlin, Dr. Reissiger und den Amerikaner Carey Lea. Es scheint mir hier nicht am Platze, deren verschiedene Hypothesen zu entwickeln, denn schliesslich bleibt man doch im Unklaren über die eigentliche Ursache der Anziehungskraft, welche das Jodsilber auf die fein zertheilten, durch den Entwickler aus dem salpeters. Silber reducirten Silbermolecüle ausübt und somit das negative Bild hervorbringt. Besonders merkwürdig bleibt es, dass diese Kraft bei den verschiedenen Trockenplatten oft monatelang nach der Lichteinwirkung bis zur Entwicklung vorhanden bleibt. Diese Trockenplatten aber übertreffen sämmtlich nie die Collodiumplatten an Empfindlichkeit, die bei der Exposition in der Camera obscura mit einer Schicht wässriger Silberlösung bedeckt sind, daher denn meine Angabe hierüber in dem genannten Artikel dieses Archivs noch jetzt vollständig zu Recht besteht, nur muss dieselbe auch richtig verstanden und wiedergegeben werden.

Das Jodsilber löst sich in bedeutender Menge — bis zu gleichen Aequivalenten — in Silbersalpeterlösung auf. Ist der letztere neutral, enthält er keinen Ueberschuss von Salpetersäure, so zeigt sich das hieraus gewonnene Haloïddoppelsalz $AgO,NO^5 + AgJ$ sehr lichtempfindlich, es schwärzt sich am Tageslichte viel schneller, als Jodsilber oder salpeters. Silber für sich. Anders dagegen, wenn letzteres Salz noch sauer ist, — was seinen Grund natürlicherweise darin findet, dass die freie NO^5 das durch das Licht reducirte Silber sofort wieder auflöst. Daraus entspringen die verschiedenen Ansichten über die Lichtempfindlichkeit dieses interessanten Doppelsalzes. So sagt der englische Chemiker und Photo-

Digitized by Google

graph Sutton in seinem Dictionary of Photography hierüber: „Dieses Doppelsalz bildet sich auch, wenn man eine empfindlich gemachte Collodiumplatte freiwillig trockenen lässt, ohne vorher das Silbernitrat des Bades abgewaschen zu haben. Es wird dann das freie AgO, NO^5 durch Verdunsten auf dem Häutchen concentrirt, löst aus diesem das Jodsilber auf und bildet Krystalle des Doppelsalzes. In diesem Falle wird dasselbe durch Wasser nicht zersetzt und kein Jodsilber ausgeschieden, noch vom Lichte geschwärzt, im Gegentheil scheint es gegen das Licht gänzlich unempfindlich zu sein. Nichtsdestoweniger ist von Dr. Schnauss das Gegentheil der obigen Resultate angegeben worden.“ („Newertheless it has been affirmed by Dr. S. that the opposite results are obtained in the former case.“) Wer sich die leichte Mühe nimmt, diesen einfachen Versuch zu wiederholen, wird nicht begreifen, wie dieser sonst geschickte englische Experimentator sich so täuschen konnte! Hat man die gesilberte Collodiumplatte im Dunkeln eintrocknen lassen, so zeigt sie schöne dendritische sternförmig gruppirte Krystalle des Doppelsalzes. Der geringste Tropfen Wasser, auf die Platte gebracht, scheidet sofort gelbes Jodsilber aus. Dem Lichte ausgesetzt, bräunt sich die Platte sehr bald, besonders im angefeuchteten Zustande. Doch sieht man die Bräunung nur in gewisser Richtung der reflectirten Lichtstrahlen.

Wie äusserst hartnäckig das Jodsilber dem salpeters. Silber anhängt, zeigt folgendes Beispiel. In dem sogenannten negativen Silberbade, worin die mit Jodcollodium überzogenen Platten eingetaucht und dadurch leicht empfindlich gemacht werden, löst sich mit der Zeit, je nach dessen Concentration, eine ziemliche Quantität Jodsilber auf. Die ersten, in ein neues Bad eingetauchten Collodiumplatten erleiden dadurch oft einen Nachtheil, dass ihnen viel von dem anfangs innerhalb des Collodiumhäutchens gebildeten Jodsilbers wieder entzogen wird, so dass viele Photographen vorziehen, ein neues negatives Silberbad sogleich mit Jodsilber zu sättigen.

Wird mit der Zeit ein solches Bad unbrauchbar und man will das Silber daraus gewinnen, so fällt man solches entweder

Digitized by Google

als Chlorsilber oder als metallisches Silber. In beiden Fällen jedoch fällt zugleich mit diesen Niederschlägen alles im salpetersauren Silber gelöst gewesene Jodsilber mit nieder. Gesetzt, man hat metallisches Silber aus dem Bade ausgefällt und löst dieses nach gehörigem Auswaschen wieder in Salpetersäure auf, so löst sich dabei zugleich das mitgefällt gewesene Jodsilber gleichfalls auf und man erhält beim Abdampfen einen stark jodsilberhaltigen Silbersalpeter. Aehnlich verhält es sich bei der Fällung des Silbers als Chlorsilber. Mit letzterem fällt auch alles gelöst gewesene Jodsilber mit nieder — wird selbst beim Schmelzen des Chlorsilbers nicht völlig zersetzt — und mischt sich unter das reducirte Silber, bei dessen Auflösung es sich ebenfalls wieder mit auflöst. Nur durch sehr starkes Verdünnen des negativen Silberbades mit destill. Wasser vor der Fällung lässt sich der grösste Theil des Jodsilbers ausscheiden. Doch wird dadurch die Operation sehr umständlich.

Ueber die Bestandtheile des rothen Fingerhuts,

(Digitalis purpurea L. Fam. Scrophularineae R. Br.).

Von Dr. Hermann Ludwig, a. Prof. in Jena.

Der deutsche Arzt und Botaniker Leonhart Fuchs beschrieb diese Pflanze zuerst. In seiner Historia stirpium etc. Basileae 1542, cap. 342 pag. 892 bildet er „Digitalis purpurea, den braunen Fingerhut“ ab und sagt: „Quod appellatione tum graeca tum latina herba haec hodie destituta sit, nulla alia de causa factum existimamus, quam quod veteribus incognita fuerit. Nos pulchritudine ejus illecti, *ἀνώνυμον* esse diutius non sumus passi. Appellavimus autem Digitalem, alludentes ad germanicam nomenclaturam Fingerhut, sic enim Germani hanc stirpem nominant, a florum similitudine, quae digitale pulchre referunt ac exprimunt. Duum est generum. Una enim purpureos obtinet flores, ideoque Digitalem purpuream appellavimus, Germanis „brauner Fingerhut“ dicitur. Altera luteos habet flo-

Digitized by Google

res, ob id Digitalis lutea dicta nobis est, Germanis geeler Fingerhut nominatur. Impense amara est herba perinde atque Gentiana. Haec herba haud dubie quum opus est extenuatione, abstersione, purgatione et obstructionis liberatione, efficax admodum esse solet.“

Pharmacopoea parisiensis, 1732 S. 46 führt Digitalis purpurea, la Digitale (die wildwachsende) im Index Medicamentorum auf.

„Pharmacopoea wirtenbergica, 1754 schreibt S. 49 vor: Digitalis purpurea folio aspero, C. B., Digitale, Fingerhut. Raro quidem in officinis reperitur, commendatur vero a Parkinsonio, in decocto cum radicibus Polypodii, tamquam remedium ad epilepsiam sive morbum caducum, efficax. Vomitus excitat et alvum purgat magna cum vehementia.“

Nach Geiger (Handb. d. Pharmacie, II. Aufl. ph. Botanik, S. 428) erhielt die Digitalis eine feste Stelle in den Officinen erst durch die Erfahrungen des englischen Arztes Withering,*) welcher 1775 zuerst anfing sie als ein Mittel gegen die Wassersucht zu verordnen, und 1783 wurde sie in die neue Ausgabe des Edinburger Apothekerbuches aufgenommen.

Dr. Michaelis übersetzte 1786 des Dr. Withering Schrift ins Deutsche und dedicirte sein Werk dem Herrn Gallich, Apotheker zum König Salomo in Leipzig, den er in der Vorrede auffordert, die Digitalis zum Gebrauch in seiner Officin anzuschaffen.

Aus Withering's Nachrichten geht jedoch auch hervor, dass damals mehre Menschen an dem unvorsichtigen Gebrauche des neuen Mittels gestorben sind.

Carol. Christ. Schiemann (Dissertatio inauguralis de Digitali purpurea, Götting. 1786) beobachtete an Hunden sowohl nach dem Genusse des Aufgusses der Blätter als des

*) Withering's Monographie über Digitalis purpurea: An Account of the fox glove and some of its medical use with pratical remarks on dropsy; Birmingham 1775.

Digitized by Google

Extracts Unruhe, Niedergeschlagenheit, kleinen und langsamen Puls, unwillkührl. Ausleerungen, Convulsionen und Tod. Vögel schienen davon weniger afficirt zu werden, kaltblütige Thiere gar nicht. (Pfaff's Syst. d. Mater. medic. 1817. Bd. V. S. 103.).

Destouches (Bulletin de Pharmacie daraus übersetzt in Trommsdorff's Journal 1809, Bd. 18, St. 1. p. 419; daraus in J. F. John's chem. Tabellen 1814, S. 25) erhielt aus 4 Unzen frischer Fingerhutblätter (Digitalis purpurea) 2 Unzen 1 Drachme Extract, 35 Gran verdickten grünen harzigen Oels (= 1,8 Proc. des frischen Krautes), 5 Gran schwefels. Kalis, 4 Gran Gyps, 10 Gran phosphors. Kalk, 35 Gran Kalk, 12 Gran Eisenoxyd und eine kleine Menge salzsauren Salzes.*)

Haase und Rein (Dissertatio de Digitali purpurea, Lipsiae 1812) fanden in den lufttrocknen Digitalisblättern

5,5	Proc.	weiches Harz, ähnlich einem Gemenge von Harz und fettem Oel;
15,0	„	Extractivstoff;
15,0	„	schleimiges Gummi mit wenig Kali und Weinstein;
2,0	„	salpeters. Kali (nach Berzelius Angaben saures oxals. Kali);
5,5	„	Wasser von Geruch nach Heu;
52,0	„	Pflanzenfaser mit etwas Eiweiss;
5,0	„	Verlust.
100,0.		

Haase suchte die vorzügliche Wirksamkeit des Fingerhuts in der harzigen Substanz, weil die Tinctur die meisten Kräfte besitze. (C. H. Pfaff, System d. Materia medica 1817, V, 101.).

Mit Haase's Annahme, dass das weiche Harz die Wirksamkeit der Digitalis bedinge, stimmt auch die in Stock-

*) Pfaff giebt an, Destouches habe aus 4 Unzen trocknen Krautes 75 Gran jenes klebrigen, dunkelgrünen, harzigen, talgigen Oeles, von einem unangenehmen giftigen Geruch erhalten.

Digitized by Google

holm gemachte Erfahrung überein, dass das Satzmehl aus dem ausgepressten Safte von frischer Digitalis, worin eine grosse Portion des Harzes enthalten ist, in einem bedeutenden Grade die Wirksamkeit der Pflanze besitzt. (Berzelius' Lehrb. d. Chemie 1838, 3. Aufl. 7. Bd., S. 481.).

Aug. Le Royer (Bibl. univ. d. Genève Juin 1824, 26, 102; Schweiggers Journ. f. Chem. u. Phys. 1824, 42, 110; Berzelius Jahresb. 1826, V. 245) nahm 1 Pfund Digitalis, wie sie im Handel vorkommt, und behandelte sie erst in der Kälte und dann in der Wärme, um die Temp. erhöhen zu können, in einem Autoclav (ein verbess. Papinian. Digestor) mit Aether. Die Flüssigkeiten besassen nach der Filtration eine grünlichgelbe Farbe und einen bitteren Geschmack; der Rückstand nach der Verdampfung hatte das Ansehen eines Harzes, eine unerträgliche Bitterkeit und erregte, wie beim Kauen von Aconitum, auf der Zunge eine betäubende Empfindung. Setzte man diesen Rückstand der Luft aus, so zog er begierig Feuchtigkeit an und theilte sich bei Behandlung mit Wasser in 2 Theile, von denen der eine aufgelöst blieb, der andere sich niederschlug und alle Eigenschaften des Chlorophylls darbot. Dieses war jedoch nicht rein, sondern hielt noch einige Antheile der bitteren Materie zurück, von welcher man es selbst durch öfters wiederholte warme Auswaschungen nicht ganz befreien konnte. Der wässrige Auszug des Aether-Rückstandes röthete Lackmuspapier.

Um die freie Säure zu sättigen und den wahrscheinlich mit ihr verbundenen bitteren Stoff zu trennen, versetzte er dieselbe mit Bleioxydhydrat. Das entstandene Bleisalz war auflöslich und konnte folglich nicht unmittelbar vom Bitterstoff getrennt werden. „Ich rauchte also die mit Bleioxyd behandelte Auflösung zur Trockniss ab, und behandelte die Masse mit rectificirtem Aether, um das wirksame Princip der Digitalis von den anderen Bestandtheilen getrennt im Aether aufgelöst zu erhalten. Durch Verdampfung des Aethers bekam ich nun eine braune, schmierige Sub-

Digitized by Google

stanz, welche, wiewohl langsam, die blaue Farbe des gerötheten Lackmuspapier wieder herstellte. Durch diese letzte Eigenschaft so wie ihre Bitterkeit, schliesst sie sich an die bekannten Alkaloïde an, weicht jedoch von denselben in Hinsicht ihrer ausserordentl. Zerfliesslichkeit ab, welche auch eine deutl. Krystallisation verhindert. Man kann sich aber stets überzeugen, dass sie fähig ist, regelmässig zu krystallisiren. Als Dr. Prevost auf einer Glastafel einen Tropfen von der Auflösung des Digitalins in Alkohol vorsichtig verdampft hatte, konnte er unter einem Mikroskope mit 200facher Vergrösserung zahlreiche deutliche, verschieden geformte Krystalle erkennen, von welchen diejenige Form, welche den anderen als Basis zu dienen schien, ein gerades Prisma mit rhomboïdaler Grundfläche war. Ausser den verschiedenen Vielecken, die durch Vereinigung der primitiven Krystalle entstehen, begegnete man überall federartigen Krystallisationen, wie bei den übrigen Alkaloïden. 1 Gran desselben in drei Gros Wasser gelöst wurde in den Unterleib eines mittelgrossen Kaninchens gespritzt. Nach einigen Minuten verminderte sich die Respiration des Thieres; der Puls fiel bis auf 60 Schläge herab und wurde sehr unregelmässig; alle Lebensäusserungen nahmen nach und nach ab und das Thier starb ohne Unruhe und Beklemmung (ohne Convulsionen), gleichsam als wenn es vom Wachen zum Schlaf überging. Ein halber Gran in 2 Gros warmen Wassers aufgelöstes Digitalin wurde in die Venen einer Katze gespritzt. Das Thier starb nach 15 Minuten unter den erwähnten Zufällen. In den letzten Minuten fiel die Respiration auf 6 oder 8 Athemzüge; der schwache und unregelmässige Puls verlor sich gänzlich. Ein Hund von mittlerer Grösse wurde durch Einspritzung einer halben Unze Wasser, welches anderthalb Gran Digitalin enthielt, in die Halsvene, in 5 Minuten getödtet." (A. Le Royer). Berzelius bemerkt hierzu: „ob diese Substanz eine Salzbasis ist oder nicht, darüber scheinen mir diese Versuche nicht zu entscheiden."

Rudolph Brandes (Pharm. Jahresbericht von 1824; Arch. Pharm. 1825, XIII, 146) berichtet über Narkotica:

Digitized by Google

„Man kann diese Stoffe der narkotischen Pflanzen darstellen, wenn man die durch Weingeist erhaltenen Auszüge der letzteren mit Wasser auflöst und diese Auflösungen mit Thierkohle und darauf mit Alaunerde, Bittererde oder mit Bleioxyd schwach digerirt, das Ganze verdunstet, den trocknen Rückstand mit Alkohol auszieht, abfiltrirt, die Flüssigkeit wieder verdunstet und dann den Rückstand mehrfach mit Aether behandelt. Die narkotischen Stoffe, welche man auf diese Weise erhält, sind in Wasser, Alkohol und Aether löslich, in der Regel amorph; mehre derselben, wie das Digitalin und Lactucin, zeigen im reinsten Zustande keine Wiederherstellung des durch Säuren gerötheten Lackmuspapiers.

Philipp Lorenz Geiger (Handb. der Pharmacie 1830, 3. Aufl. 1. Bd. S. 680) giebt bei Digitalin an: Von Morin aus Digitalis purpurea erhalten. Man zieht das Kraut mit Aether aus, destillirt den Aether ab, nimmt den Rückstand in Wasser auf. Es scheidet sich grünes Harz aus; das Filtrat wird mit Bleioxyd versetzt, alles zur Trockne verdampft und der Rückstand mit Aether digerirt, welcher das Digitalin auszieht, das beim Verdampfen zurückbleibt.

Dieselbe Angabe findet sich noch in der 4. Auflage des Geiger'schen Handb. der Pharm. 1833, Bd. I. S. 939. Auch B. Trommsdorff in seiner Abhandlung über das Digitalin (Archiv d. Pharm. 1837, X, S. 114) führt Morin unter den Arbeitern über das Digitalin auf und wiederholt fast wörtlich Geiger's Angaben. Aber weder der Eine noch der Andere citirt irgend eine Zeitschrift, wo Morin's Versuche mitgetheilt wären.

J. C. Poggendorff (Biograph. liter. Handwörterbuch zur Geschichte der exacten Wissenschaften 1863, Bd. II. S. 208—209) führt bei Pyrame Louis Morin, geb. 1815, Apoth. in Genf seit 1840, nur an dessen Recherches sur la digitale pourprée 1845; G. F. Walz ist sonach im Irrthume, wenn er von diesem Morin glaubt, dass er sich vor 1830 mit Digitalin-Untersuchungen beschäftigt habe. (Vergl. Jahrb. f. pract. Pharm. 1850, XXI, 32.).

Digitized by Google

Es liegt hier offenbar eine Namensverwechslung der beiden Genfer Apotheker Mons. Morin mit Mons. Le Royer vor; die von Geiger und Trommsdorff als die Morin'sche beschriebene Abscheidungsmethode für Digitalin ist fast wörtlich die von Le Royer 1824 mitgetheilte.

Dumenil in Wunstorf (Trommsdorffs N. Journ. d. Pharm. 1827, Bd. XIV, 2. Stück. S. 277) erhielt beim Verdunsten des Aetherauszugs des weingeistigen Digitalisextractes eine so scharfe Substanz, dass etwas davon auf die Zunge gebracht einen lange dauernden ätzenden Geschmack verursacht.

„Man hat sie bekanntlich Digitalin genannt“ schliesst er sein kurzes Referat. Als Dumenil Weingeist zu dem sauer reagirenden wässrigen Extract der Digitalisblätter fügte, setzte die Mischung beim Stehen „Kaliumoxydnitrat ab, welches nicht vom Wasser hineingebracht war.“

Dulong von Astafort (Journ. Pharm., Août 1827, 13, 379; Arch. Pharm. 1828, 24, 151) erklärt den wirksamen Bestandtheil der Digitalis, das Digitalin für einen eigenthümlichen bitteren Stoff, der nicht die Eigenschaften einer Salzbasis besitze, obgleich er durch Galläpfelaufguss gefällt werde. Das gerbsaure Digitalin löse sich in Alkohol. Zu seiner Darstellung wurde das wässrige Extract trockner Digitalisblätter mit Weingeist von 36° Beaumé ausgezogen und hierdurch das Digitalin neben Gerbstoff, Gallussäure und einem Kalisalz aufgenommen.

Dieser weingeistige Auszug wurde nach und nach erst mit essigs. Bleioxyd und HS, dann mit Weinsäure, und zur Entfernung des Ueberschusses der letzteren wieder mit $PbO,\bar{A}$ und HS behandelt, dann die Flüssigkeit zur Verjagung der freien Essigsäure zur Trockne verdunstet, das Extract successiv in Alkohol, Essigäther und in einer Kochsalz- oder Glaubersalzlösung aufgenommen, um noch einige Harztheile zu scheiden, abgedampft und endlich mit Aether behandelt, der es nicht löste.

Dieses Digitalin ist röthlich gelb, von äusserst bittrem Geschmack, erweicht in der Wärme, lässt sich in Fäden zie-

Digitized by Google

hen und wird beim Erkalten fest und brüchig wie ein Harz; zieht aus der Luft bald Feuchtigkeit an und erweicht, ohne dass man durch Reagentien ein dabei zerfliessliches Salz entdecken kann. In der Wärme erweicht es und lässt sich dann wie ein Harz in dünne Fäden ziehen, wird aber in der Kälte wieder fest und spröde. Giebt in der Hitze keine stickstoffhaltigen Producte. Löst sich sehr leicht in Wasser, Alkohol und Essigäther, aber nicht im reinen Aether. Liefert mit NO^5 eine gelbe Flüssigkeit und Krystalle von Oxalsäure. Wird von conc. Schwefelsäure kalt ohne Bräunung aufgelöst; nach einigen Augenblicken zeigt die Auflösung eine glänzend rothe Farbe, welche auf Wasserzusatz gänzlich verschwindet. Bleiessig giebt mit der wässrigen Auflösung des Digitalins einen gelblich weissen, in einer grossen Menge Wassers wieder löslichen Niederschlag; Galläpfelaufguss einen reichlichen in Flocken sich sammelnden, in Alkohol leicht auflösl. Niederschlag. Keine Fällung bewirken: J; KO; H^3N; FeO,SO^3; Fe^2O^3,SO^3; Brechweinstein; CuO,SO^3; $PbO,\bar{A}$; AgO,NO^5 und PbO,NO^5. (Arch. Pharm. II. R. Bd. 10. S. 116; Berzelius Jahresb. f. 1829. S. 278.).*)

Schweinsberg (Geigers Magazin für Pharmacie 1827, XX, 138) zog Digitalispulver von bester Beschaffenheit mit rectificirter Essignaphta (Aether aceticus), die frei von Säure war, aus; der Auszug besass sattgrüne Farbe, den characteristischen Geruch der Digitalis in hohem Grade und einen äusserst bitteren Geschmack. Zur Trockne verdunstet und mit Wasser behandelt schied sich das Chlorophyll ab; die abfiltrirte Flüssigkeit hatte eine bräunlich grüne Farbe, den Geruch der Digitalis und einen unerträglich bitteren Geschmack; Lackmus- und Cuscumapapier verhielten sich indifferent. Beim Verdunsten wurde ein Rückstand erhalten, der eine bräunliche ins Grünliche sich neigende Farbe

---

*) Dulong ist der Entdecker des Digitalins; was er als solches beschreibt, weicht nur sehr gering von dem unsrigen ab. (Walz, Jahrb. f. pract. Pharmacie 1850, 21, 30.).

Digitized by Google

besass und beim 4tägigen Stehen an der Luft nur etwas weniges Feuchtigkeit anzog. Dieser Rückstand wurde mit Aether behandelt, der sich davon grünlich färbte, den Geschmack und Geruch der Digitalis in hohem Grade zu erkennen gab und sich gegen das Reagenzpapier indifferent verhielt. Bei dieser Behandlung blieb eine pechähnliche Substanz zurück, die der Aether nicht löste, die aber vom Weingeist sehr leicht aufgenommen wurde und ebenfalls einen bitteren Geschmack besass, jedoch in weit geringerem Grade.

Dieselben Resultate erhielt Schweinsberg, als er die Digitalis mit Aether auszog.

Der Schluss von Schweinsberg: „dass die sowohl mit Essignaphta, als mit Aether der Digitalis entzogenen Producte sich gleich seien,“ ist irrig (wie schon Walz hervorhob), denn das durch Essignaphta aus Digitalis Extrahirte löste sich ja nur zum Theil in Aether. (*H. L.*)

Meylink (dessen Bibliothek I, 194; übers. in Buchners Repertorium 28, 237. Berzelius Jahresb. f. 1830, 217) hat einige Versuche angestellt, das Digitalin von Le Royer zu isoliren. Da er aber das ätherische Extract der Digitalis mit Kalilösung kochte, so konnte er nur Zersetzungsproducte erhalten. Statt einer krystallisirenden alkalischen erhielt er eine in Wasser lösl. extractartige Masse, die sich beim Abdampfen unter Bildung von Extractabsatz brauner färbte; doch brachte sie (auf Kaninchen) noch die giftigen Wirkungen der Digitalis hervor. (Arch. Pharm. 1837. 2. R. Bd. 10. S. 118.).

Planiava (Baumgärtner und Ett. Zeitschr. f. Math. u. Phys. IV, 450; Arch. Pharm. 1828, 29, 93; 1837. II. R. Bd. 10. S. 118) stellte das Leroyer'sche Digitalin wie folgt dar:

5 Pfund Digitalisblätter (getrocknete) wurden 2 mal mit Wasser, jedesmal einige Stunden lang gekocht, die abgeklärten Decocte zur Extractdicke verdunstet und das Extract mit Aether übergossen. Unter öfterem Umschütteln blieb das Ganze einige Tage lang in mässiger Temperatur stehen, worauf der überschwimmende nun grüngefärbte Aether abgehoben wurde. Mit 4 Unzen Wasser versetzt wurde er der

Digitized by Google

Destillation unterworfen, die rückständige, ganz ätherfreie Flüssigkeit von dem ausgeschiedenen Chlorophyll getrennt, mit einigen Unzen Wasser verdünnt und mit Bleioxyd behandelt. Die abgeklärte Flüssigkeit wurde abgegossen, das rückständige Bleioxyd etc. mit Wasser ausgewaschen, dieses der erstabgegossenen Flüssigkeit zugefügt und dann verdunstet. Die rückständige Masse wurde nun von Neuem mit Aether ausgezogen, worin sie sich bis auf einen geringen Rückstand löste und nach dem Verdunsten $2^1/_2$ Unzen eines schönen gelben Digitalins hinterliess, welches alle von Le Royer angeführten Eigenschaften besass und 3mal soviel betrug, als Jener nach seiner Methode erhalten hatte. Die Entfärbung durch thierische Kohle wollte nicht gelingen.

Lancelot, Apoth. in Chatillon, (Observateur de l'Indre 1833; Gazzetta eclettica di Farmacia 1833, Luglio 193—198; Annal. Pharm. XII, 251; Pharm. Centralbl. 1833, 620; Berzelius Jahresb. XIV, 271; Geiger-Liebigs Handb. d. Pharm. Bd. I, 5. Aufl. II. Abth. S. 1235) giebt zur Darstellung des „reinen Digitalins" folgende Vorschrift: Das wässrige Extract von Digitalis wird bei einer Wärme von 40° C. mit Alkohol von 36° Beaumé zu wiederholten Malen ausgezogen; er nimmt die ganze Bitterkeit auf und lässt eine braune geschmacklose Masse ungelöst. Nach Verdunstung der weingeist. Auflösung hinterbleibt ein braunrothes durchsichtiges, sehr hygroscopisches Extract. Dieses löst man wieder in Wasser, filtrirt und setzt der Auflösung ihr 8faches Gewicht salzsauren Wassers zu (3 medic. Unzen Salzsäure auf 2 Pfund Wasser).

Es bildet sich ein häufiger, gelblicher, flockiger Niederschlag, der sich auf Zusatz von frischem Wasser noch vermehrt; dieser ist Lancelot's Digitalin, aber noch gefärbt. Ein grosser Theil desselben bleibt noch in der sauren Flüssigkeit gelöst; wenn aber durch die HCl die natürl. Verbindung desselben zerstört ist, so wird dieses Digitalin durch Sättigung der freien Säure mit Kali leicht niedergeschlagen. Die Flüssigkeit verliert dadurch gänzlich ihre Bitterkeit; ein Ueberschuss von Kali löst den Nieder-

Digitized by Google

schlag nicht wieder auf. Derselbe wird mit Wasser ausgewaschen, bis dieses nicht mehr sauer reagirt und in mässiger Wärme getrocknet; er stellt dann eine braune, auf dem Bruche harzartig glänzende Masse dar, die ein gelbliches Pulver liefert. Dieses wird in Alkohol gelöst, die Lösung mit Thierkohle einigemale behandelt, bis sie fast farblos geworden ist und dann freiwillig verdunsten gelassen, wobei sich auf der Oberfläche eine fettige Substanz absondert und der Boden des Gefässses sich mit einer warzenförmigen, krystallinischen Substanz bedeckt, die das Digitalin ist. Dasselbe soll farblos sein, einen scharfen Geschmack besitzen, an der Luft unveränderlich, in Wasser unlöslich, in Alkohol löslich. Es soll geröthetes Lackmuspapier wieder blau machen und den Veilchensaft grünen.*) Säuren lösen dasselbe zu einer höchst bitteren Flüssigkeit auf, woraus es durch Wasser wieder gefällt wird. (Eine besondere und zu beachtende Eigenschaft; auch das wässrige Infusum der Digitalisblätter wird durch Säuren reichlich niedergeschlagen.) Durch conc. Schwefelsäure wird es erst rosenroth, nachher olivengrün gefärbt. Dr. David stellte mit Lancelot's Digitalin Versuche in Herzkrankheiten an; die Wirkung desselben war zwar die der Digitalis, aber in Vergleich mit der gebräuchlichen Dosis des Pulvers schwächer als dieses!

Watson J. Walding (Journ. of the Philadelph. College of Pharm. Jul. 1833; Journ. Pharm. 20, 98; Annalen d. Pharm. Bd. XII., 337) fand in den Digitalisblättern: ein besonderes, in Alkohol und Aether lösliches Princip, Gallussäure, rothbraune färbende Materie, lösl. in Wasser, unlösl. in Alkohol, Chlorophyll, Schleim, zuckerige Materie, Spuren von Stärkmehl, flüchtiges Oel, Gluten, fette Materie, extractive Materie und Pflanzenfaser.

Der wässrige Auszug des Weingeistextracts wurde zur Isolirung jenes Princips mit Magnesia gekocht, der erhaltene Niederschlag getrocknet und mit Alkohol behan-

*) Es bleibt aufzuklären, dass Salzsäure im Ueberschuss einen Körper fällt, welcher wie ein Alkali reagirt. (Berzelius' Lehrb. d. Chem. 1837. III. Aufl. 6. Bd. S. 373.).

Digitized by Google

delt. Nach dem Verdunsten der Auflösung blieb eine braune, halbdurchscheinende, sehr bitter und unangenehm schmeckende Masse zurück, die alkalisch reagirte. Wird dieselbe von Neuem mit Alkohol digerirt, die Auflösung verdampft, der Rückstand mit Wasser und Bleioxyd behandelt, die Auflösung filtrirt, wieder verdunstet, das Zurückgebliebene mit Aether geschüttelt, so bleibt nach dem Verdunsten des letzteren eine bräunlichgrüne Substanz, die an der Luft weich und zähe bleibt, wenig riecht, aber anhaltend bitter schmeckt und alkalisch reagirt, auch die Säuren sättigt; sie ist indessen wie ihre Verbindungen, unkrystallisirbar.

Radig (Ehrmann, das Neueste etc. d. Pharmacie, Wien 1834, 2, 136—149; Pharm. Centralbl. 1835, S. 209) untersuchte frische grüne Blätter von Gartenpflanzen des Fingerhuts, da ihm wildwachsender nicht zu Gebote stand. a) Die Blätter wurden mit lauwarmem Wasser erschöpfend ausgezogen, und die wässrigen Auszüge zwischen 32 bis 36° R. abgedunstet. Dabei schieden sich dunkelbraungrüne Flocken aus, die getrocknet beim Reiben im Mörser heftiges Niessen und in den Mund gebracht, Kratzen im Schlunde erregten. An Alkohol gaben dieselben nichts ab. Radig erklärt sie für Berzelius' Apothema, Extractabsatz mit etwas Eisenoxyd und Essigsäure verbunden. Der von diesen Stoffen befreite wässrige Auszug des Fingerhuts wurde vollends zur Extractdicke eingedampft und dieses Extract in 2 Theile getheilt:

α) Ein Theil wurde mit Weingeist von 0,840 mehre Tage lang digerirt, von der dunkelbraunen Tinctur $^3/_4$ des Weingeists abdestillirt, der Rückstand mit 20fach verdünnter Salzsäure versetzt, wodurch ein Niederschlag entstand, der sich bei Sättigung der freien Säure mittelst KO,CO^2 vermehrte (Lancelot's Digitalin). Derselbe wurde gut ausgesüsst und getrocknet; die rückständige Flüssigkeit abgedampft, von Neuem mit Weingeist und Salzsäure wie früher behandelt, wodurch noch etwas Niederschlag

Digitized by Google

erhalten wurde. Die nach völliger Neutralisation der Säure filtrirte Flüssigkeit wurde wieder abgedampft, der Rückstand mit *Alkohol* von 0,80 extrahirt und dadurch ein brauner Stoff erhalten, der durch Digestion mit *Aether* fast geschmacklos wurde und sich dann als *reiner, im Halse kratzender Extractivstoff (Scaptin)* verhielt.

Das erhaltene *Lancelot'sche Digitalin* war in heissem Weingeist löslicher als in kaltem. Die Lösung wurde durch Wasser getrübt, ohne Ausscheidung, und reagirte alkalisch; durch Säuren wurde sie fast vollständig gefällt, durch Sublimat nach einiger Zeit grün, nach Verdünnung mit Wasser durch $PbO,\bar{A}$, Cyaneisenkalium, CuO,SO^3 und KO,CO^2 mit gleicher Farbe niedergeschlagen.

Zur Trockene abgedampft hinterlässt sie eine grünlichbraune, krystallinische, durch wiederholtes Auflösen in Weingeist und Behandeln mit Thierkohle etc. *fast weiss* werdende, bittere, in *Wasser und Aether unlösliche*, in Weingeist und verdünnten Säuren zu bitterschmeckenden Flüssigkeiten auflösliche Substanz, die mit reiner conc. Schwefelsäure eine *morgenrothe* ins *Olivengrüne* übergehende Färbung zeigt.

β) Der zweite Theil des wässrigen Digitalisextractes wurde in *Wasser* gelöst und die Lösung so oft mit *Aether* geschüttelt, als derselbe sich noch färbte. Die äther. Auszüge wurden mit *Wasser* versetzt und der Aether davon gänzlich abdestillirt. Die zurückbleibende wässrige Flüssigkeit war schwach gelb gefärbt, zeigte an der Oberfläche fettartige grüne Puncte von ausgeschiedenem Chlorophyll und reagirte *sauer*. Das Chlorophyll wurde abfiltrirt, die Flüssigkeit mit *Bleioxyd* digerirt, bis alle freie Säure neutralisirt war, zur Trockne gebracht und der Rückstand wieder mit *Aether* extrahirt. Diese Lösung setzte beim spontanen Verdunsten *eine gelbbraune, extractartige, an manchen Stellen* krystallinische Masse ab, die von einem geringen PbO-Gehalte durch Wiederauflösen in Aether und Verdunsten gereinigt wurde. Sie war dann *stark bitter, hygroskopisch, in Wasser, Alkohol und Aether*

Digitized by Google

löslich. Die wässrige Lösung wurde durch Aetzsublimat, Cyaneisenkalium und Bleizucker stark getrübt, aber nicht durch CuO,SO^3, nicht durch KO,CO^2. Diesen Stoff nennt Radig Pikrin (Le Royer's Digitalin).

b) Der schön grüne Rückstand der wässrigen Extraction wurde wiederholt mit Weingeist von 0,85 digerirt, bis dieser farblos blieb, von den grünen Tincturen $^3/_4$ abdestillirt, und der noch mehr eingeengte Rückstand der Ruhe überlassen. Es sonderte sich an der Oberfläche ein schwarzgrünes Häutchen, am Boden eine ähnliche, wachsartige, mit einem krystallinischen, stellenweis warzigen Ueberzuge bedeckte Masse aus. Dieselbe wurde von der Flüssigkeit getrennt und mit Aether digerirt. Der Aether nahm Chlorophyll auf und liess Digitalin ungelöst zurück.

Das wässrige Digitalisextract lieferte 4 Proc. Digitalin von Lancelot, 1,2 Proc. Pikrin (Digitalin von Le Royer) und 45 Proc. Scaptin (brauner im Halse kratzender Extractivstoff, lösl. in Weingeist und in Wasser).

In der Asche der Digitalisblätter fand Radig reichlich kohlensaures Kali und unter den organ. Bestandtheilen auch Pflanzeneiweiss. Kupfer, welches Sarzeau und Rennes in der Digitalis gefunden haben wollten, konnte Radig darin nicht aufspüren.

Brault und Poggiale (Journ. Pharm. Mars 1835, XXI, 130—137; Pharmac. Centralblatt 1835, 303—304) erklären das Le Royer'sche Digitalin für Krystalle von Kalk- und Kalisalzen, gemengt mit Chlorophyll, Harz und einer fetten Materie; Planiava's Digitalin verhalte sich ebenso. Pauquy's Methode, das Fingerhutkraut in mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser zu kochen, die Abkochung mit gebrannter Magnesia zu behandeln, den getrockneten Niederschlag in Weingeist aufzunehmen und daraus das Digitalin krystallisiren zu lassen, liefere gar kein Product. Man müsse daher vor der Hand *das Harz der Digitalis* als ihren wirksamen Bestandtheil ansehen, was sich durch ihre Versuche und auch in der Praxis schon dadurch bestätigt habe, dass die weingeistige Tinctur

Digitized by Google

so ausgezeichnet wirksam sei. Die Blätter der Digitalis purpurea enthalten nach Brault und Poggiale: Pflanzenzellgewebe, Chlorophyll, Harz, fettes und flüchtiges Oel, Stärkemehl, Gummi, Gerbstoff, oxals. Kalk und andere Kalk- und Kalisalze.

Barth. Trommsdorff (Arch. Pharm. 1837. II. R. Bd. 10, S. 120—124), nachdem er über die Arbeiten von Haase, Aug. Le Royer, Du Mênil, Dulong d'Astafort, Meylink, Planiava und Lancelot berichtet, theilt eigene Versuche über das sogenannte Digitalin mit, aus denen ich das Folgende hervorhebe: Eine Parthie frisches Digitaliskraut wurde unter Wasserzusatz zerstampft und ausgepresst, wodurch ein grüner Saft erhalten wurde. Dieser gelinde erhitzt, liess Eiweiss fallen, nahm eine braune Farbe an und wurde klar. Das Eiweiss wurde durch ein Seihetuch gesondert, der klare Saft bei 70° R. zur Syrupsdicke verdampft und nach dem Erkalten so lange mit Weingeist von 80 Proc. versetzt, bis keine Trübung weiter erfolgte. Es schied sich eine zähe dunkelgelbe Masse in zieml. Menge aus, die durch ein leinenes Seihetuch abgesondert und fleissig mit Weingeist ausgewaschen wurde. Von der vereinigten weingeistigen Flüssigkeit wurde der Alkohol abdestillirt und der Rückstand gelinde verdunstet. Er lieferte ein widrig bitterschmeckendes, sehr zerfliessliches Extract.

a) Ein Theil desselben wurde in Wasser gelöst, mit Salzsäure versetzt, worauf sich sofort ein Niederschlag in gelben Flocken absetzte, dessen Menge nach dem Trocknen sehr unbedeutend war; die davon abgegossene Flüssigkeit schmeckte noch bitter wie zuvor und KO, CO^2 wie KO bewirkten nur noch einen sehr geringen Niederschlag. Der durch HCl entstandene Niederschlag erschien getrocknet von ziemlich dunkler Farbe, zerfloss in gelinder Wärme wie ein Harz, wurde nach dem Erkalten wieder fest und stellte nun eine schwarze Masse dar, die zu einem schmutzig gelben Pulver zerreiblich war. Kaltes Wasser löste davon sehr wenig auf; beim Kochen erfolgte eine braungelbe Auflösung, die sich beim Erkalten stark trübte.

Digitized by Google

Die über dem Absatz stehende trübe, gefärbte Flüssigkeit röthete stark das Lackmuspapier. Kalter 80grädiger Weingeist wirkte kaum auf den Niederschlag, beim Sieden erfolgte eine sehr gefärbte Auflösung; auch diese reagirte sauer.

Die Masse wurde wiedergetrocknet, zerrieben mit frisch bereitetem Bleioxydhydrat und Wasser gekocht; allein es löste sich davon nichts auf, nur das Bleioxyd hatte sich schön gelb gefärbt. Mit Alkohol gekocht dasselbe negativen Resultat. Der Niederschlag, im Platintiegel erhitzt verbrannte mit Flamme, liess schwerverbrennliche Kohle, die völlig eingeäschert eine geringe Menge phosphors. Kalk hinterliess.

b) Das übrige Extract oder vielmehr der eingedickte und vom Eiweiss befreite Saft wurde mit Aether übergossen und lange damit unter öfterm Umschütteln in Berührung gelassen und dann abgegossen, eine Operation, die 4mal mit frischem Aether wiederholt wurde. Der Aether hatte eine blassgrüne Farbe angenommen (von etwas gelöstem Chlorophyll) und ward der Destillation unterworfen. Das Destillat war unveränderter Aether, in der Retorte blieb eine gelbliche Flüssigkeit zurück und an den Wänden hatte sich Chlorophyll angelegt. Die Flüssigkeit wurde mit Wasser versetzt und verdunstet, worauf sich gleichsam ölige Tropfen absetzten, die in der Kälte zu einem dunkelgelbbraunen Harze erstarrten. Die darüberstehende Flüssigkeit war trübe; sie wurde filtrirt und hinterliess im Filter eine harzähnliche Masse.

Sie wurde nun im Wasserbade gelinde verdunstet, worauf eine gelbe, durchsichtige Masse zurückblieb, welche einen sehr unangenehmen bitteren Geschmack besass. Als dieselbe mit kaltem Wasser übergossen wurde, erfolgte nur trübe Auflösung und auch kochendes Wasser bewirkte keine klare Lösung, sondern es schied sich hier wieder eine harzige Substanz aus. Die Auflösung wurde nach dem Erkalten wieder filtrirt und im Wasserbade verdunstet. Ich erhielt die gelbe Masse wieder, aus der bei der Auflösung sich wieder Harz absonderte. Es scheint also, wie wenn das Digitalin durch das Verdunsten

Digitized by Google

allmählig in eine harzige Masse umgewandelt würde. Ich setzte desshalb auch diese Procedur nicht fort, die endlich alles Digitalin verändert hätte. Die erhaltene Masse wäre demnach das, was man Digitalin genannt hat. Sie wird von Alkohol und auch von alkoholhaltigem Aether aufgelöst. Sie zieht Feuchtigkeit aus der Luft an. Die filtrirte wässrige Lösung ist dunkelgelb gefärbt, schmeckt widrig bitter und reagirt sauer. Auf einer Glastafel unter der Luftpumpe stehen gelassen, gab sie keine Spur von etwas Krystallinischem. Geringe Trübung durch Bleizucker, reichlicher Niederschlag durch Bleiessig, so wie durch Galläpfeltinctur. Keine Veränderung durch J, H^3N, Brechweinstein, FeO,SO^3; $Fe^2O^3,3SO^3$ und AgO,NO^5. Kohlens. und ätzendes Kali färbten die Lösung dunkelgelb ohne Trübung. Trommsdorff kann diesen Stoff den Alkaloïden nicht beizählen, sondern ordnet ihn den sauren Extractivstoffen unter.

A. Henry (Journ. d. Pharmac. du Midi 1837, Août, 306 — 314; Pharmac. Centralblatt 1838, S. 10). 100 Kilogr. frische im Juni 1837 gesammelte Folia Digitalis purpureae wurden zerstossen und ausgepresst. Der Saft war dunkelgrün, roch widerlich, schmeckte bitter. Beim Erhitzen im Destillirapparat schied er Eiweiss ab und wandelte seine Farbe in eine braune um. Als Destillat wurde ein klares, schwach grünlichgelbes Wasser erhalten von stark krautartigem Geruch, aromatisch schärflichem Geschmack, neutraler Reaction, auf der Oberfläche schwamm etwas ätherisches Oel. Das entwickelte Gas war nur atmosphär. Luft. Dem abgeschiedenen Eiweiss war etwas Amylum beigemengt. Der filtrirte Saft wurde im Kochen mit kohlensaurer Magnesia gesättigt, filtrirt, abgedampft, das Extract durch kochenden Alkohol von 35° B. erschöpft. Es blieben $^3/_4$ des Extracts ungelöst, als schwarzbraune, leicht salzig, gar nicht mehr bitterschmeckende Extract-Masse, in welcher Gallussäure und Kalk nachgewiesen wurden.

Von den alkohol. Flüssigkeiten wurden $^3/_4$ des Alkohols abgezogen, der Rückstand zur Trockne gebracht, durch kochen-

Digitized by Google

den Aether von etwas grünem Harz befreit, darauf in Wasser gelöst und durch Bleiessig gefällt. Aus dem Filtrate wurde der Bleiüberschuss durch HS, nach Entfernung des PbS der CaO durch Oxalsäure entfernt, worauf man die Flüssigkeit abermals eindampfte, das Extract in Alkohol von 36°B. auflöste, die Lösung mit gebrannter Magnesia kochte, filtrirte und zur Trockne brachte. Dieses sog. Henry'sche Digitalin ist röthlichbraun, in Wasser und Weingeist löslich, in Aether unlöslich. Es schmeckt stark bitter; ist die Flüssigkeit mehrmals gekocht worden, so geht ein süsslicher Geschmack voraus.

Bonjean's analyt. Versuche mit den Digitalisblättern (Journ. Pharm. Chim. IV, 21. Berzelius Jahresb. f. 1845. S. 647.).*)

Francis Wrightson, Birmingham, erhielt aus den bei 100°C. getrockneten Blättern von Digitalis purpurea 10,89 Proc. Asche, welche bestand aus 32,64% KO, 6,39 NaO, 11,82 CaO, 4,90 MgO, 1,46 Fe^2O^3, 9,58 SiO^2, 2,39 PO^5, 2,84 SO^3, 4,09 Chlor, 13,15 CO^2 und 10,94 Proc. Kohle und Sand. (Annalen Chem. Pharm. 1845, 54, 362.).

Die Arbeiten von Homolle und Quevenne. Ueber die Betheiligung beider Männer an der Entdeckung des Digitalins lassen wir dieselben im Mémoire sur la digitaline et la digitale, par E. Homolle et T. A. Quevenne. (Arch. d. physiologie de Bouchardat Janvier 1854) selbst reden: „Eine grosse Zahl von Chemikern hatte sich mit der Analyse der Digitalis beschäftigt zu dem Zweck das wirksame Princip derselben zu isoliren, z. B. Rein, Haase, Le Royer, Planiava, Dulong d'Astafort, Pauquy, Welding, Trommsdorff, A. Henry, Brault et Poggiele etc. Viele dieser Analytiker (mit Ausnahme der beiden letztern) glaubten, das wahre Digitalin entdeckt zu haben; in Wahrheit

*) Bonjean fand, was ganz richtig ist, dass eine äth. Tinctur bei weitem weniger wirksam ist, als die mit schwachem Weingeist bereitete, was mit den Eigenschaften des Digitalins zusammenhängt. (Walz, Jahrb. prakt. Pharm. 1850, 21, S. 32.).

Digitized by Google

erhielten sie nur Producte, in denen das wirksame Princip mehr oder weniger concentrirt war, die aber weder krystallinische noch eine trockenpulvrige Form hatten, welche die meisten reinen Principien charakterisirt; es waren im Gegentheil gelbliche, bräunliche bis schwärzliche Extracte, in denen die behaupteten Krystalle des reinen Digitalins nur aus fremden Salzen bestanden. Man hatte den Namen geschaffen, ohne die Sache zu besitzen.

Die Société de Pharmacie von Paris schrieb 1835 einen Preis aus für die Ermittelung des wirksamen Bestandtheils der Digitalis. Eine einzige Abhandlung wurde eingereicht, aber die Frage für ungelöst erklärt. Dieselbe Gesellschaft stellte 1839 die nemliche Preisfrage nochmals; 6 Abhandlungen gingen ein, aber das Problem blieb ungelöst.

In Folge dessen wurde für 1840 dieselbe Frage zum 3. Male gestellt. 5 Arbeiten wurden eingeliefert, aber die Frage blieb schwebend und wurde 1842 zum 4. Male gestellt.

In der Zwischenzeit vereinigten sich Homolle, welcher seit 2 Jahren mit Untersuchungen der Digitalis sich beschäftigt hatte und im Juni 1840 dahin gelangt war, die Grundlagen eines Verfahrens der Abscheidung des wirksamen Princips festzustellen, und Quevenne, der seinerseits sich ebenfalls Untersuchungen dieser Pflanze hingegeben hatte, um in Gemeinschaft zu arbeiten. Ihren vereinten Bemühungen gelang es endlich, das wirksame Princip der Digitalis zu isoliren, von welchem sie unter Siegel eine Probe am 28. Juli 1841 bei der Société de Pharmacie deponirten, um sich die Priorität der Entdeckung zu sichern (pour prendre date) und dessen Eigenschaften umfassender studiren zu können. Wegen Kränklichkeit musste Quevenne aber während mehrer Jahre seine Beschäftigungen aussetzen; Homolle allein studirte die Eigenschaften des isolirten Stoffes und sandte, unter Quevennes Zustimmung später eine Abhandlung zur Preisbewerbung ein.

Digitized by Google

Nach 2 von Chatin erstatteten Berichten vom 3. Januar und 4. Decbr. 1844 erhielt im Namen der Société de Pharmacie diese Abhandlung den Preis.*)

Homolle (N. Journ. d. Pharm. Chim. 1845, 7, 57. Berzelius Jahresb. 26, 720) schreibt vor, 1 Kilogrm. grobes Pulver von Digitalisblättern in Wasser einzuweichen, dann in einen Robiquet'schen Extractions-Apparat zu bringen, und Wasser hindurchgehen zu lassen. Der wässrige Auszug wird sogleich mit Bleiessig vermischt nnd der Niederschlag abfiltrirt, welcher den grössten Theil von der Farbe mit wegnimmt. Die Lösung wird mit kohlens. Natron vermischt, so lange noch ein Niederschlag dadurch entsteht, aus der filtrirten Flüssigkeit wird der Kalk durch oxals. Ammoniak und darauf die Talkerde durch ein Gemenge von phosphorsaurem Natron und Ammoniak gefällt. Die Lösung wird filtrirt, worauf sie hellgelbbraun, alkalisch und äusserst bitter ist. Sie wird nun mit Gerbsäure im Ueberschuss gefällt, der Niederschlag auf ein Filtrum gebracht, mit wenigem kalten Wasser gewaschen und nach dem Abtropfen desselben noch feucht mit seiner halben Gewichtsmenge geschlämmten Bleioxyds vermischt. Man lässt die weiche Masse auf Löschpapier abtropfen und dann in gelinder Wärme trocken werden. Nach dem Trocknen wird sie zu Pulver zerrieben und dann mit starkem Weingeist kochend ausgezogen. Beim Verdunsten des Weingeists in gelinder Wärme bleibt eine gelbliche körnige Masse zurück, auf der nur wenig Mutterlauge steht. Diese Masse wird durch Waschen mit Wasser von den sie begleitenden zerfliesslichen Salzen (essigsaurem Kali) befreit, getrocknet und in siedendem absoluten Alkohol aufgelöst, die Lösung mit durch HCl gereinigter Thierkohle entfärbt, damit sieden gelassen und filtrirt. Die Lösung ist nun farblos und lässt beim freien Verdunsten das Digitalin theils auf den Seiten des Glases

*) Homolle war es 1843 vorbehalten, das Digitalin zuerst in reiner Form darzustellen. (Walz, Jahrb. f. prakt. Pharm. 1850, 22, 32.).

Digitized by Google

halb durchscheinend in Gestalt von Häuten, theils auf dem Boden in Gestalt einer körnigen, etwas gelblichen Masse zurück. Man reibt es zu Pulver, übergiesst dieses mit Aether, lässt es damit 24 Stunden lang stehen, kocht es dann damit und überlässt die filtrirte Lösung der freien Verdunstung. Das Ungelöste ist Digitalin, so rein es erhalten werden konnte. Aus dem Aether setzt sich theils Digitalin in Gestalt einer weissen, unter dem Mikroskope krystallinisch erscheinenden Kruste, theils eine grünliche ölartige Substanz, theils Nadeln einer anderen Substanz ab, welche weder in Wasser, noch in Alkohol löslich ist.

Dieses Homolle'sche Digitalin ist weiss, geruchlos, schmeckt höchst bitter, welcher Geschmack sich aber nur langsam entwickelt. Häufig wurde es in Gestalt einer porösen Masse, oder warzenähnlich oder in feinen Schuppen erhalten. Eine Lösung von 1 Theil Digitalin in 10000 Theilen Wasser schmeckt noch deutlich bitter. Sein Staub bewirkt gewaltsames Niesen. Beim Erhitzen in der Glasröhre fängt es erst bei 180° C. an gelb zu werden, wird bei 200° C. braun, erweicht, bläht sich auf, sinkt aber bei 220° C. wieder mehr zusammen; es schmeckt dann wenig bitter, aber schärfer und zusammenziehend. Es kann entzündet werden und verbrennt mit russender Flamme, ohne Rückstand. Aber der Fleck, von dem es wegbrannte, reagirt auf feuchtes geröthetes Lackmuspapier alkalisch; das Digitalin enthielt also noch Spuren von feuerbeständigem Alkali.

Mit Kalihydrat giebt es bei der trocknen Destillation ammoniakalische Dämpfe, es enthält also Stickstoff. (Jedoch lässt Homolle diese Frage unentschieden, indem er auch aus Salicin mit demselben Alkali Spuren von Ammoniak erhielt). Das Digitalin ist völlig neutral. Kaltes Wasser nimmt höchstens $^1/_{2000}$, siedendes ungefähr $^1/_{1000}$ davon auf. Beim Verdunsten der Lösung in der Wärme erleidet es eine Veränderung und hinterlässt einen extractähnlichen Rückstand. Von Alkohol wird es leicht aufgelöst und sehr wenig Weingeistzusatz vermehrt seine Löslich-

Digitized by Google

keit in Wasser. Wasserfreier Aether löst $^{8}/_{10000}$, wasserhaltiger löst noch weniger davon auf.

Alle verdünnten Säuren lösen das Digitalin nicht mehr, als Wasser auf.

In conc. Essigsäure löst sich dasselbe unverändert auf.

In conc. Salzsäure löst sich das Digitalin sogleich auf, aber die Säure wird in wenig Augenblicken smaragdgrün und nach einer Stunde scheidet sich ein grünes Pulver daraus ab, welches nach einigen Tagen schwarzgrün ist. Durch Phosphorsäure wird es grün, aber nicht aufgelöst. Durch conc. Schwefelsäure schwärzt sich das Digitalin sogleich, indem es eine dunkle Lösung bildet, welche nach einigen Tagen in dünner Schicht carmoisinroth wird; durch Vermischung mit wenig Wasser wird die Lösung grün.

Salpetersäure zersetzt das Digitalin unter NO^2gas-Entwickelung und löst es mit brandgelber, in Goldgelb übergehender Farbe.

Kalihydrat nimmt nicht sogleich den bitteren Geschmack des Digitalins weg; wird es aber damit verdunstet, so verschwindet er und wird durch einen zusammenziehenden ersetzt. Eine grosse Anzahl von physiologischen Versuchen hat dargelegt, dass dieses Digitalin die Ursache der medicinischen Wirkungen ist, welche die Digitalis hat. (Es vermindert zu 0,01 Grm. eingenommen den Herzschlag bedeutend, bewirkt Kopfweh, Trübung des Gesichts und Schwäche. Gmelins Handb. d. Chem. 7. Bd. 1866, S. 1253.).

Reinigung des Homolle'schen Digitalins nach Homolle und Quevenne. (Memoire sur la digitaline 1854, pag. 21 — 23.). Das nach dem eben beschriebenen Verfahren erhaltene Digitalin wird statt mit reinem Aether, mit einem weingeisthaltigen Aether von 0,780 spec. Gew. (Aether + $^{1}/_{10}$ Alkohol) behandelt. Dieser löst eine beigemengte Substanz (la digitalose = Digitalosin) nebst einer starken Portion von Digitalin (de la digitaline), während eine dritte Substanz (le digitalin = Digitalen) ungelöst hinterbleibt. Man wiederholt diese Behandlung mehre Male,

Digitized by Google

um so wenig als möglich Digitaline im Rückstande zu lassen. Die alkoholisch-ätherischen Lösungen werden destillirt, der Rückstand wird mit Weingeist von 60° siedend ausgezogen, welcher mit Leichtigkeit „la digitaline“ aufnimmt, aber „la digitalose“ zurücklässt. Die weingeistige Lösung, einer gelinden Verdunstung überlassen, trübt sich und setzt nach und nach ein Pulver ab, das sich bald in eine harzartige Masse verwandelt „la digitaline.“ Diese gereinigte Substanz unterscheidet sich im Ansehen erheblich von der ungereinigten, Digitalen- und Digitalosin-haltigen. Das abgeschiedene Digitalen (le digitalin) ist ein weisses, mikrokrystallinisches, geschmackloses neutrales Pulver, unlösl. in kaltem Wasser und in Aether, löslich in Weingeist und daraus durch Aetzkali fällbar. Schmilzt erst bei 270° C. unvollkommen und verbreitet weihrauchartigriechende Dämpfe auf glühenden Kohlen.*)

Das Digitalosin (la digitalose) bildet weisse, glimmerartige, geschmacklose Krystallschuppen, neutral, bei 200° C. schmelzend, unlösl. in Wasser, lösl. in Alkohol und Aether, löslich in HO,SO^3 mit strohgelber bis rosenrother Farbe. (Hat viel Aehnlichkeit mit dem Lactucerin).

Das Digitalin (la digitaline), von den beiden genannten Beimengungen befreit, erscheint bleichgelb, amorph; es scheidet sich aus seinen alkoholischen und ätherischen Lösungen in Form von Kügelchen ab, die zu harzartigen Massen zusammen gehen. So rein als möglich, stellt es sich in Form von zart strohgelben Schüppchen dar, die sich mit Leichtigkeit zerdrücken lassen und ein gelblichweisses (légèrement nâtre) Pulver geben.

Es besitzt eine intensive Bitterkeit. Der Geschmack des festen Digitalins entwickelt sich wegen geringer Löslichkeit des letztern nur langsam. Um den bitteren Geschmack verschwinden zu machen, den 1 Centigrm. Digitalin dem Wasser ertheilt, muss man 2 Liter Wassers anwenden ($^1/_{200000}$). Strychnin ist noch intensiver bitter; seine Bitterkeit ver-

*) Conc. Schwefelsäure färbt das Digitalen blutroth.

Digitized by Google

schwindet erst bei $^1/_{800000}$. Das Digitalin besitzt einen schwachen eigenthüml. aromatischen Geruch. Sein Staub erregt heftiges Niessen. Es ist spec. schwerer als Wasser. Reagirt neutral. Einmal isolirt ist es an der Luft unveränderlich. Schmilzt bei etwa 100° C.; stärker erhitzt, färbt es sich, verliert seine Bitterkeit und nimmt einen adstringirenden Geschmack an.

In einer Glasröhre erhitzt, entwickelt es sauerreagirende Dämpfe. Mit Kalium erhitzt (Lassaigne's Probe, Cyankaliumbildung bei Stickstoffgehalt und Bildung von Berlinerblau auf Zusatz eines FeO, Fe^2O^3-Salzes) giebt es keine Bläuung. Das reine Digitalin ist also stickstofffrei. Wasser löst kalt etwa $^1/_{2000}$, heiss etwa $^1/_{1000}$ Digitalin.

Alkohol ist das Hauptlösungsmittel für Digitalin; er löst dasselbe schon reichlich in der Kälte, noch mehr in der Wärme. Starker Weingeist löst davon mehr als schwacher, letzterer löst davon noch ziemlich viel. Auch Holzgeist löst es leicht. 100 Theile Aether von 0,720 spec. Gew. lösen 0,75 bis 1,25, also 1 Th. Digitalin im Mittel, Wasser- und weingeisthaltiger Aether lösen es noch leichter.

Das reine Digitalin ist vollständig und so zu sagen in allen Verhältnissen im Chloroform löslich; beim Verdunsten des letzteren hinterbleibt es als ein völlig klarer Firniss, der sich in Schuppen ablösen lässt.

Schwefelkohlenstoff ist ohne Wirkung auf Digitalin.

Süssmandelöl löst eine kleine Menge Digitalin und nimmt hierdurch einen sehr stark bitteren Geschmack an.

Mit den Säuren geht das Digitalin keine Verbindungen ein; nur die Gerbsäure (das Tannin) bewirkt in der kalten wässrigen Digitalinlösung einen reichlichen weissen käsig flockigen Niederschlag.

Mit conc. Salzsäure bildet das Digitalin eine trübe Lösung von einer intensiven schön wiesengrünen oder schierlingsgrünen Färbung.

Mit 10 Th. Wasser verdünnte Salzsäure löst nicht mehr Digitalin als reines Wasser.

Essigsäure löst Digitalin ohne Färbung auf.

Digitized by Google

Phosphorsäure löst dasselbe nicht und färbt sich erst nach 2 bis 3 Tagen leicht grünlich.

Conc. Schwefelsäure löst Digitalin mit bräunlicher Farbe, die mit der Zeit licht purpurn wird. Mit Wasser verdünnt scheiden sich olivengrüne Flocken ab.

Gegen Salpetersäure verhält sich dasselbe wie das Homolle'sche Digitalin, ebenso gegen Kalilauge; auch das Ammoniak wirkt zerstörend auf dasselbe. Keine Fällung durch HgCl; Hg^2O,NO^5, Bleizucker und Bleiessig; AgO,NO^5; Fe^2Cl^3, $AuCl^3$, $PtCl^2$, essigs. Kupferoxyd, KJ und Cyaneisenkalium.

Die wässrige Lösung des Digitalins verliert ihren bittren Geschmack, wenn man sie mit Thierkohle schüttelt; an Alkohol giebt letztere das Digitalin wieder ab. Auch Fibrin und Muskelfleisch absorbiren das Digitalin aus der wässrigen Lösung.

Kurz, der unterscheidende Charakter des Digitalins ist: mit concentrirter Salzsäure eine grüne Lösung zu bilden und nur von Tannin, von Thierkohle und gewissen Nahrungsmitteln gefällt zu werden.

Die Umwandlung des Digitalins in ein adstringirendes Princip unter dem Einfluss der Hitze und durch alkalische Lösungen, sowie durch die Abdampfung seiner wässrigen Lösung, sind eben so beachtenswerthe Eigenthümlichkeiten dieses Bitterstoffs.

Homolle und Quevenne (Mémoire sur la digitaline 1854, pag. 70) machen folgende Bestandtheile der Digitalis purpurea namhaft, welche bis dahin gefunden wurden und von denen sie glauben, dass sie darin vorkommen.

1) La digitaline (das Digitalin); siehe S. 44.

2) La digitalose (das Digitalosin oder wenn man lieber will, die Digitalose); siehe ebenfalls S. 44.

3) Le digitalin (das Digitalēn); siehe S. 44. (Auch 1846 v. Kossmann constatirt). (Mémoire s. l. digitaline p. 55.).

4) La digitalide (das Digitalidin); siehe weiter unten.

Diese 4 Bestandtheile gehören zu den neutralen Substanzen.

5) L'acide digitalique (die Digitalsäure); siehe weiter unten.

Digitized by Google

6) L'acide antirrhinique (die Antirrhinsäure); Desgl.

7) L'acide digitoléïque (die Digitolsäure); Dsgl.

8) L'acide tannique (Gerbsäure);

9) Amylon; 10) Zucker; 11) Pectin;

12) Eine stickstoffhaltige albuminöse Substanz;

13) Ein krystallisirbarer orangerother Farbstoff;

14) Chlorophyll; 15) ein flüchtiges Oel;

16) Pfanzenzellgewebe; 17) Aschenbestandtheile.

Ein Theil des Kalis ist in der Pflanze an Salpetersäure gebunden. Schöne Krystalle solchen Salpeters aus Digitalis erweckten vorübergehende Täuschung, das Digitalin isolirt zu haben. (Bull. d. thérapeut. t. VI. p. 288 (1834); Journ. Pharm. 1835, 2. Sér. 21, 130).

Das Digitalidin (la digitalide Homolle et Quevenne).

Aus einer wässrigen Auflösung eines sorgfältig bereiteten wässrigen Digitalisextracts fällt kohlens. Bleioxyd und Bleiglätte hauptsächlich Tannin, Farbstoffe und Extractivstoffe und ohne Zweifel auch die Digitalsäure; ferner Substanzen entsprechend der Digitalose und dem Digitalēn; lässt man nun Bleioxydhydrat einwirken (salpetersaures Bleioxyd mit Ueberschuss von Ammoniak, welches Präparat bekanntl. NO^5 zurückhält), so isolirt man eine hellröthliche Substanz von gummiartigem Ansehen, welche aber von Gummi verschieden ist; diese Substanz nennen H. und Q. Digitalide. Das letzte Product nach diesen aufeinander folgenden Eliminationen ist das Digitalin selbst.

Nachdem man also nacheinander PbO, CO^2 und PbO auf das wässrige (oder alkohol.) Extract der Digitalis hat einwirken lassen, oder besser noch auf den spontanen Absatz aus sehr conc. wässrigen Digitalisauszügen, so mengt man dem letzten durch Alkohol erhaltenen beinahe farblosen Producte einen grossen Ueberschuss des oben genannten NO^5haltigen

Digitized by Google

Bleioxydhydrats in Breiform hinzu, lässt es einen Tag in Berührung und trocknet aus. Dieser Rückstand wird mit 90 gräd. Weingeist erschöpft, welcher das Digitalin aufnimmt nebst Resten von Digitalēn und Digitalose.

Der Rückstand von Bleioxydhydrat, welcher das Digitalidin enthält, wird in Wasser vertheilt, mit HS zersetzt. Die filtrirte Flüssigkeit wird in der Wärme mit NaO,CO^2 gesättigt (um die NO^5 aus dem PbO,HO abzustumpfen) und gelinde abgedampft. Man wäscht den Rückstand rasch mit sehr wenig Wasser, um die zerfliessl. Salze zu entfernen, trocknet ihn und nimmt ihn in Weingeist von 85^0 auf. Beim Verdunsten hinterlässt dieser nur eine kleine Menge eines Products in blonden Schüppchen, welches eben das Digitalidin ist. Dasselbe schmeckt süsslich mit scharfem und bitteren Nachgeschmack (letzterer vielleicht von einem Rückhalt an Digitalin stammend) wenig lösl. in Weingeist von 90^0 und drüber; reichlicher löslich in Weingeist von 80^0 und noch reichlicher in solchem von 60 und 50^0. Bildet mit Wasser eine neutrale Lösung, welche durch Bleizucker, Bleiessig und durch Tannin weisse flockige Niederschläge giebt. Fe^2Cl^3 giebt bräunliche Färbung; keine Fällung durch Kaliumeisencyanür, AgO,NO^5; NaO,CO^2, verdünnte SO^3. Conc. SO^3,HO löst das Digitalidin zu schmutzig blutrother Flüssigkeit, Wasser scheidet daraus wenige graurothe Flocken. Unlösl. in Chloroform. Löslich in Eisessig. In einer Glasröhre erhitzt, entwickelt es saure Dämpfe. Die weingeistige Lösung wird durch Kalilauge gefällt. Das Digitalidin bietet Analogien mit der von Lepage aus der Buchenrinde extrahirten, aber namenlos gebliebenen Substanz, welche sich dem Braconnot'schen Corticin nähert. (Siehe Journ. Pharm. Chim. 1847, 12, 181.).

Es verdient beachtet zu werden, dass erst von dem Momente an, wo das Digitalin von dem Digitalidin getrennt, und hiermit von einem der letzten Bestandtheile, mit denen es in der Pflanze vergesellschaftet war, befreit worden ist, es die dasselbe charakterisirenden Eigenschaften angenommen hat. Bis dahin im Wasser

löslich, aber wenig löslich im Weingeist von 96°, erleidet es ine Umkehrung dieser beiden Eigenschaften durch die Thatsache seiner Trennung vom Digitalidin; es ist von da ab in Wasser wenig löslich geworden und sehr löslich in Weingeist von allen Graden, selbst bis zu 99° und seine Bitterkeit hat eine viel grössere Intensität erlangt. (Das Digitalidin ist entschieden eine durch Spaltung eines digitalinhaltigen Glykosids- entstandene Zuckerart *H. L.*).

Digitalsäure von Pyrame Louis Morin, Apoth. in Genf.

(Recherches sur la digitale pourprée; deux oxydes organiques nouveaux, Journ. d. pharmacie et d. chim. 1845, VII. 297; Berzelius Jahresb. XXVII, 290.).

Man bereitet eine warme wässrige Infusion der Blätter von Digitalis purpurea, verdunstet sie zur Consistenz eines steifen Syrups und vermischt diesen mit sehr vielem 92 bis 94 proc. Weingeist; wenn ein neuer Zusatz des letzteren die geklärte Flüssigkeit nicht mehr trübt, so lässt man sie sich völlig absetzen und destillirt von der abgegossenen klaren Flüssigkeit den Weingeist ab. Der Rückstand wird bis zum dicken Extract verdunstet und dieses mit Aether ausgekocht, was man so oft wiederholt als sich noch etwas darin auflöst. Der Aether zieht die Digitalsäure aus, so wie das bittre Digitalin. Die äther. Lösung wird mit dem Hydrat von Baryt oder Kalk in kleinen Portionen nacheinander vermischt, damit gut durchgeschüttelt, bis sie ein schwach geröthetes Papier wieder blau färbt. Die Digitalsäure vereinigt sich dabei mit dem Erdalkali zu einem in Aether unlösl. Salze und das Digitalin bleibt in Lösung zurück. Das Baryt- oder Kalksalz der Digitalsäure zuerst mit Aether, dann mit 94 proc. Weingeist gewaschen, dann mit verdünnter SO^3 (1 Th. HO,SO^3 mit 2 bis 3 Th. Wasser gemischt) zersetzt, aber mit der Vorsicht, dass ein Wenig von dem Salze unzersetzt bleibe. Dieses löst sich in der Digitalsäure, die man abfiltrirt. Das Ungelöste wird mit wasserfreiem Alkohol, der durch Auskochen

Digitized by Google

von Luft befreit worden, gewaschen und in die Lösung der Säure tropfen gelassen, so lange daraus noch aufgelöstes Salz niedergeschlagen wird. Die Alkohollösung wird filtrirt und im luftleeren Raume verdunstet. Die Digitalsäure wird so leicht durch die Luft zerstört, dass die Lösung bald braun wird und die Säure in gelben Krystallen absetzt, welche von der braunen, noch sauern Mutterlauge durch Abtropfen auf Filtrirpapier getrennt werden. Man löst sie noch einmal in Weingeist auf und verdunstet im luftleeren Raume; die Digitalsäure wird nun in farblosen Krystallen erhalten. Dieselbe bildet Nadeln von rein saurem Geschmack, ist zwar nicht flüchtig, entwickelt aber beim Erwärmen einen eigenthümlichen erstickenden Geruch. Schon durch Sonnenlicht wird sie braun, so wie an der Luft beim Erwärmen. Sie löst sich leicht in Alkohol, nur in sehr geringer Menge im Aether. Das Kalisalz ist schwierig krystallisirbar, das Natronsalz schiesst leichter und regelmässig an. Baryt- und Kalksalz sind im Wasser löslich, aber unlösl. im Alkohol und Aether. Auch das Talkerdesalz ist löslich. Das Zinksalz ist krystallisirbar. Das Eisenoxydulsalz ist ein weisser Niederschlag. Eisenoxydsalze werden nicht gefällt. Digitals. Bleioxyd und Silberoxyd sind weiss, das Kupferoxydsalz ist ein grüner Niederschlag.

Antirrhinsäure von P. Morin. (Mémoire sur la digitaline, pag. 72.).

Sie wird durch Destillation der Digitalisblätter ähnlich wie die Valeriansäure erhalten. Sie ist farblos, flüchtig, ölig, von unangenehmem Geschmack, von einem an frische Digitalis erinnernden Geruch, der Kopfweh und selbst Betäubung hervorruft, wenn man zu stark daran riecht.

Krystallisirbarer orangerother Farbstoff.

Eine Digitalistinctur, mit Aether von 0,756 bereitet, wurde destillirt, und der Rückstand der Luft ausgesetzt; er bildete eine schwarzgrüne syrupdicke Flüssigkeit. Unter dem Mikroskop untersucht, zeigte dieselbe Kryställchen von schön

Digitized by Google

orangerother Farbe; es wurden lange, am Ende zugeschärfte Prismen beobachtet, theils übers Kreuz gestellt, theils zu Bündeln gruppirt. (Homolle und Quevenne, Memoire s. l. dig. pag. 61). Auch Nativelle beobachtete ähnliche Krystalle, die sich aus einer alkohol. Digitalistinctur abgeschieden hatten.

Spontane Absätze aus conc. wässrigen Digitalisauszügen.

Homolle und Quevenne untersuchten solche grünlichbraune Absätze und fanden darin Tannin, Digitalin, Digitalose, Digitalēn, Digitalidin und geringe Mengen von Farbstoff und extractiven Substanzen.

Das bittre Princip der Digitalis von P. Morin (siehe weiter oben) erklären Homolle und Quevenne für ihr Digitalin, aber noch gemengt mit Digitalose, Tannin, Digitalsäure und Antirrhinsäure, Digitalidin und äth. Oel. (Mém. s. l. digitaline, S. 91.).

O. Henry (Journ. Chim. Pharm. 3. Sér. 4. Ann. p. 460.; Pharm. Centralblatt 1845, 688) zieht zur Darstellung des Digitalins die zerkleinerten Blätter mit Weingeist aus, dampft zur Syrupsconsistenz ein, behandelt den Rückstand mit wässriger Essigsäure (1 Th. Essigsäure und 3. Th. Wasser), schüttelt die Lösung mit Thierkohle, neutralisirt mit Ammoniak und fällt mit Gerbsäure. Der Niederschlag wird mit Bleioxyd behandelt und mit Weingeist digerirt. Die abermals mit Thierkohle behandelte Lösung liefert beim Verdunsten einen Rückstand, der an Aether einige fremde Stoffe abgiebt, aber das „reine Digitalin" ungelöst lässt. O. Henry vermuthet, dass sein Digitalin eine organ. Basis sei. (Rochleders Chem. u. Physiol. d. Pflanzen. S. 62.).

Digitalin von Nativelle (J. Chim. méd. 1845; 21, 61; Berz. Jahresb. 26, 724 (sehr unvollständiger Auszug); L. Gmelin's Handb. d. Chemie. 7. Bd. II. (1866), S. 1254.). Man erschöpft 500 Grm. grobgepulverte Digitalisblätter mit Weingeist von 50 Proc., verdunstet die dunkelrothe Tinctur auf flachen Tellern im Luftstrome und löst den Rückstand

Digitized by Google

in 1 Liter warmen Wassers, wo gerbsaures Digitalin als klebrige Masse zurückbleibt, die man mit wenig Wasser wäscht. (Sie giebt in schwachem Weingeist gelöst, mit Bleiessig gefällt, nach Entfernung des Bleis mit HS, eine Flüssigkeit, aus welcher beim Stehen modificirtes Digitalin herausfällt. Dieses schmeckt äusserst bitter, löst sich aber nur schwierig in Wasser, leicht in Weingeist und liefert verworrene Krystalle.) Nun verdünnt man entweder 1) die vom gerbs. Digitalin getrennte wässrige Lösung auf 4 Liter, fügt unter Umrühren 1000 Grm. Bleiessig von 20⁰ hinzu, filtrirt den Niederschlag ab, entfernt aus dem Filtrate das meiste Blei durch Kohlensäure, den Rest durch schwefels. Ammoniak und löst in dem klaren Filtrat soviel des schwefels. Ammoniaks als es aufzunehmen vermag. Hierdurch wird das Digitalin nach einiger Zeit in weissen Flocken gefällt, die man nach 24 Stunden sammelt, mit gesättigter Lösung von H^4NO,SO^3 wäscht und nach dem Abtropfen in 8 Theilen Wasser löst, wobei PbO,SO^3 ungelöst bleibt. Man fällt die Lösung aufs Neue durch Sättigung mit H^4NO,SO^3, sammelt und trocknet das niedergefallene Digitalin und übergiesst es mit Weingeist von 95 Proc. Die abfiltrirte Lösung lässt bei gelindem Verdunsten das Digitalin.

Oder 2) man fällt die wässrige Lösung des weingeist. Digitalisextracts mit Gerbsäure, bringt den Niederschlag durch Zugiessen von heissem Wasser zum Schmelzen und knetet ihn mit warmem Wasser. Man löst 20 Grm. des noch feuchten Niederschlags in 1 Liter warmen Wassers mit Hülfe von 20 Tropfen wässrigen Ammoniaks, fällt die Lösung mit Bleizuckerlösung von 20⁰, filtrirt, fügt, falls das Filtrat noch gefärbt ist, Bleiessig hinzu und entfernt das Blei wieder mit CO^2 und H^4NO,SO^3 und fällt aus der wiederum filtrirten Flüssigkeit das Digitalin durch Sättigen mit H^4NO,SO^3, worauf man es wie das nach 1) reinigt. Eigenschaften: Luftbeständige stickstoffhaltige neutrale amorphe durchscheinende und zerreibliche harzartige Masse von anhaltend bitterem und scharfem Geschmack.

Digitized by Google

Der Staub reitzt die Augen und zum Niesen. Wirkt zu 0,1 Grm. giftig auf Thiere, wenn es nicht durch Erbrechen entleert werden kann. Löst sich nach allen Verhältnissen in kaltem Wasser, leicht in wasserhaltigem, kaum im absoluten Weingeist, nicht im Aether, wird durch Gerbsäure aus der wässrigen Lösung in weissen Flocken gefällt, die sich zu einer durchscheinenden weichen Masse vereinigen. Wird aus nicht zu verdünnter Lösung durch Bleiessig gefällt, nicht durch Bleizucker. Wird in wässriger Lösung durch schwache Säuren langsam bei Mittelwärme, sehr rasch beim Kochen als modificirtes Digitalin gefällt (nach Kraut vielleicht einerlei mit Walz's Digitaliretin). Löst sich in Salpetersäure und conc. Schwefelsäure mit dunkelrother Farbe. Verliert in Berührung mit wässrigen Alkalien seinen bitteren Geschmack. Die verdünnte wässrige Lösung nimmt nach mehrtägigem Stehen im bedeckten Glase Geruch nach Cumarin, dann auch nach bitteren Mandeln an, setzt weisse Flocken ab und wird sauer, schmeckt aber noch bitter und scharf. Auf Platinblech erhitzt, färbt es sich und stösst aromat. Dämpfe aus, die sich an der Flamme entzünden und mit Russabsatz verbrennen.

Das modificirte (in Wasser schwerlösliche) Digitalin entsteht auch bei folgender Darstellungsmethode.

a) Man löst das aus 500 Grm. Digitalisblättern erhaltene Extract in 2 Litern Wasser, fällt mit Bleizucker, entfernt aus dem Filtrate das gelöste Blei durch HS, filtrirt und engt auf $^3/_4$ ein. Diese Flüssigkeit mit wenig Essigsäure versetzt, lässt nach längerem Stehen, sogleich beim Erwärmen das modificirte Digitalin in durchscheinenden Oelkugeln fallen.

b) Man fügt zu der Lösung des weingeistigen Digitalisextractes in wenig Wasser hinreichend Essigsäure und behandelt das nach einiger Zeit niederfallende gerbsaure Digitalin wie S. 52 angegeben.

L. A. Buchner jun. (über die Natur einiger Pflanzenstoffe, im Repert. f. Pharmacie 1845, II. R. 38 Bd. S. 169 — 186) veröffentlichte über das Digitalin einige Beobach-

Digitized by Google

tungen, die sich an die von Lancelot in Chatillon schon 1833 gemachten anschliessen, dass in einem wässrigen Infusum von Digitalis durch Säuren ein reichlicher Niederschlag von gefärbtem Digitalin entstehe, der durch Lösen in Alkohol, Behandlung mit Thierkohle gereinigt werden könne. (Ann. Pharm. XII, 251; siehe weiter oben). Buchner erinnert daran, dass es ausser den Pflanzenbasen und den vegetabilischen Säuren eine Menge von Stoffen gebe, deren chemischer Charakter nicht so deutlich ausgedrückt sei und uns über die Art ihres Vorhandenseins in den Pflanzen im Zweifel lasse. So z. B. das von Pagenstecher aus Linum catharticum dargestellte Linin, das Digitalin aus Digitalis purpurea etc. sind harzartige, in Wasser schwer- oder unlösliche Körper, während alle Erscheinungen dafür sprechen, dass sie als in Wasser lösliche Verbindungen in den Pflanzen vorhanden seien. Der aus diesem gepresste Saft zeichnet sich durch eine ausserordentl. Bitterkeit und Wirksamkeit aus, auch ist es leicht den getrockneten Pflanzen alle ihre wirksamen Bestandtheile durch kaltes Wasser zu entziehen. Sind aber Linin und Digitalin einmal von ihren natürl. Verbindungen getrennt, so stellen sie harzähnliche Körper dar, die sich im Wasser nicht mehr auflösen wollen und auch nicht mehr jenen stark bitteren Geschmack und jene energische Wirkung auf den thier. Organismus besitzen, wodurch sie sich in ihren natürl. Verbindungen ausgezeichnet haben.

Diese und andere Thatsachen beweisen also, dass die Pflanzenstoffe von den Chemikern nicht immer so erhalten werden, wie sie in den Vegetabilien vorhanden sind, und dass es weiterer Versuche bedarf, um zu entscheiden, welches die Stoffe seien, durch deren Vermittelung solche an und für sich in Wasser unauflösl. Körper in den Pflanzensäften in Auflösung gehalten werden.*)

*) Die Untersuchungen der letzten Jahrzehnte haben gezeigt, dass es der Zucker, besonders der Krümelzucker $C^{12}H^{12}O^{12}$ ist, der die

Digitized by Google

Einige Untersuchungen, welche in dieser Beziehung im pharmac. chem. Laboratorium in München unternommen worden, scheinen darzuthun, dass mehre solcher Pflanzenstoffe von mehr indifferenter chemischer Natur auf ähnliche Weise wie die stärkeren Pflanzensäuren mit Alkalien und alkal. Erden zu in Wasser lösl. Verbindungen in den Pflanzen sich vereinigt finden, dass ihr Vorkommen von jenem der mineralischen Alkalien abhängig sei und dass sie sehr leicht aus diesen Verbindungen abgeschieden werden können, wenn ein wässriger oder weingeistig-wässriger Pflanzenauszug mit einer Mineralsäure vermischt wird. In der That ist mir (Buchner) auf diesem Wege die Darstellung des Linins u. Digitalins auf eine sehr befriedigende Weise gelungen; vermischt man nemlich die wässrigen, durch Aufkochen zuvor von Albumin befreiten Auszüge von Linum catharticum und Digitalis purpurea mit einer hinreichenden Menge von Salzsäure oder Schwefelsäure, so entstehen Niederschläge, welche grösstentheils aus den wirksamen Bestandtheilen bestehen und woraus diese durch ein weiteres Verfahren in reinem Zustande dargestellt werden können.

Ueber die chem. Eigenschaften des Digitalins herrschen sehr verschiedene, einander oft widersprechende Angaben.

Das von mir auf die angegebene Weise erhaltene Digitalin ist, wenn es gereinigt worden, eine harzartige Säure, welche einen höchst intensiven, widerlich bitteren Geschmack besitzt, in Wasser kaum, in Aether schwer, in Alkohol aber leicht löslich ist. Auch in Essigsäure und alkalischen Flüssigkeiten löst sich das Digitalin auf und wird aus ersterer Lösung durch Wasser, und aus letzterer durch Mineralsäure wieder gefällt. Essigsäure bringt in der alkalischen

---

Löslichkeit der ätherischöligen, harzigen und farbigen Substanzen in Wasser vermittelt unter Bildung von Glykosiden, die jedoch ebenfalls fettig und harzig auftreten können, analog den Glycerinverbindungen (den fetten Oelen, Talgen und Wachsarten). *H. L.*

Digitized by Google

Auflösung ebenfalls einen Niederschlag hervor, der aber nach überschüssig zugesetzter Säure wieder verschwindet. Bleibt das Digitalin längere Zeit in überschüssigem Alkali gelöst, so verändert es sich und verliert seinen bitteren Geschmack, welche Veränderung noch schneller beim Erwärmen eintritt. Diese Eigenschaften, welche ich schon vor $1^1/_2$ Jahren wahrgenommen habe, sind seitdem auch von Homolle an dem auf andere Weise dargestellten wirksamen Bestandtheil der Digitalis beobachtet und in einer vor kurzer Zeit (auch im Repert. Pharm. 1845, Bd. 88. S. 175) veröffentl. Abhandlung beschrieben worden. Das Digitalin scheint sich unter gewissen Umständen mit Wasser zu einem Hydrate verbinden zu können; das rohe Digitalin nemlich, wie es durch Fällung mittelst einer Säure erhalten wird, ist weich und zähe wie Terpenthin, so dass es mit Wasser geknetet werden muss, um es von der darin eingehüllten sauern Flüssigkeit zu befreien; erwärmt man es bei 100°, so verliert es hier Wasser und wird fest und spröde. Bei stärkerer Hitze schmilzt es und zersetzt sich wie ein stickstofffreier Körper. (L. A. Buchner jun. 1845.).

Andreas Buchner sen. (Die Abhandlungen über das Digitalin von Homolle und Quevenne. Nach den Berichten der Herren Rayer, Soubeiran und Bouillaud an die National-Akademie der Medicin in Paris, freibearbeitet v. A. Buchner, Repert. d. Pharm. 1851, 3. Reihe. Bd. IX, S. 1—38) bereichert die Auszüge aus den Mémoires sur la Digitaline p. Homolle et Quevenne mit mancher interessanten eigenen Beobachtung. Nach Buchner wurde um 1851 das meiste Digitalin für deutsche Apotheken von Dr. G. F. Walz bereitet; auch in der Schweiz werde dasselbe zum Verkauf an Apotheker im Grossen bereitet. Uebergiesst man nach Buchner das Digitalin mit chemisch reiner rauchender Salzsäure, so erfolgt eine farblose Auflösung, und es ist bei gewöhnlicher Temperatur keine Zersetzung zu bemerken. Erwärmt man aber die Auflösung über der Weingeistflamme, so erfolgt schon unter dem Siede-

Digitized by Google

punkte eine Zersetzung; die Flüssigkeit trübt sich und nimmt eine schmutzig bräunlichgrüne Farbe an.

A. Buchner sen. (Chem. Untersuchung der Samen und Kapseln von Digitalis purpurea; Repert. Pharm. 1851, III. 9. Bd. S. 38—56) fand, dass die Samen von Digitalis purpurea mehr Digitalin enthalten als die Blätter, die Samenkapseln und Kelche (aus dem Samen wurden 3% gerbsaures Digitalin gewonnen, aus den Kapseln nur 0,33 Proc.); das fette Oel, welches Aether aus den Samen auszieht, gehört zu den austrocknenden Oelen, beträgt gegen 40 Proc. vom Gewicht der Samen und ist digitalinhaltig. Durch Wasser lässt sich ein Theil des Digitalins dem Oele entziehen. Das gerbsaure Digitalin löst sich in heissem Wasser. Das Digitalin verhindert die Gährung einer wässrigen Zuckerlösung.

G. F. Walz' Arbeiten über Digitalis purpurea (zwischen 1846 und 1858 veröffentlicht).

Im Jahrb. f. pract. Pharm. 1846, Bd. XII, S. 85 (Mittheil. verschied. pharmac. Inhalts, Herba Digitalis) beginnt Walz über diesen Gegenstand seine Veröffentlichungen: „Nicht leicht dürfte es eine Pflanze geben, welche die Aufmerksamkeit des medicin. und chem. Publikums mehr auf sich zog, als Digitalis purpurea, und auch ich gehöre zu jenen, die schon viele Zeit und Mühe auf eine genaue chemische Analyse des Fingerhutkrautes verwendet haben.

Schon im Jahre 1839, zur Zeit als ich noch in Heidelberg wohnte, war ich längere Zeit damit beschäftigt und nahm die erhaltenen Producte sowohl, wie auch eine grosse Menge von Kraut, gegen 120 Pfund, zur Fortsetzung meiner Arbeit mit hieher (nach Speyer) wo ich alle angestellten Versuche wiederholte, ohne Resultate zu erhalten, die mich befriedigten. Da auch alle mir bis jetzt zugekommenen Analysen, selbst die neuesten von Pyrame Morin und von Homolle (Journ. Pharm. Chem. 1845, Mai, Juin) mitgetheil-

Digitized by Google

ten, kein klares Bild über die Zusammensetzung der Digitalis purpurea geben, so will ich anführen, welche Hauptresultate meine Arbeiten in den Jahren 1839 und 1840 ergeben haben.

Dass in dem Fingerhutkraute kein Alkaloïd enthalten ist, davon überzeugten mich meine Versuche aufs Vollkommenste; was die Bitterkeit dess. betrifft, so kam ich zu der Ueberzeugung, dass sie einer im unreinen Zustande sehr leicht zersetzbaren Substanz zukommt, die mit Gerbstoff eine Verbindung eingeht, aus welcher sie rein dargestellt werden kann, um dann aber nicht in Krystallen, sondern als eine gummiartige Masse zu erscheinen, welche sich zu einem weissen Pulver zertheilen lässt.

So lange ich mit geringen Mengen des frischen Krautes arbeitete, gelang mir die Darstellung dieses Stoffes sehr leicht wie folgt: Der im Beindorff'schen Apparate erhaltene, immer schwachsauer reagirende wässrige Auszug wurde mit einem Alkali genau neutralisirt und so lange mit einem frischen Infusum von Galläpfeln versetzt, als ein Niederschlag entstand. Diesen befreite ich möglichst schnell durch Aussüssen und Auspressen von allem Löslichen und trocknete ihn in sehr gelinder Wärme so weit, dass er sich zerreiben liess. Um den Bitterstoff vom Gerbstoff zu trennen, rieb ich 1) denselben mit befeuchtetem Kalkhydrat zusammen und digerirte das Gemenge so lange mit absolutem Alkohol, als dieser noch einen bitteren Geschmack annahm; hierzu waren grössere Mengen und oft wiederholtes Auswaschen nöthig. Nach dem Abdestilliren des Alkohols blieb eine gelbbräunliche Masse, die nicht krystallisirte, aber nach vorsichtigem Trocknen sich in ein bräunliches Pulver bringen liess. In Aether löste sich dieselbe nur theilweise mit gelblicher Färbung desselben, während die ungelöste Substanz mehr entfärbt wurde. Beim Verdampfen des Aethers blieb eine bräunliche Masse. Als sämmtliche Substanz in Alkohol gelöst und die Lösung durch gereinigte Thierkohle

Digitized by Google

zu entfärben versucht wurde, so blieb so viel des Bitterstoffes an die Kohle gebunden, dass kaum $^1/_5$ der angewanden Menge des Bitterstoffs wieder erhalten wurde; dieser war zwar weniger gefärbt, als der ungereinigte, krystallisirte aber eben so wenig.

2) Eine andere Portion des Gerbstoffniederschlags suchte ich durch geringe Mengen verdünnter Schwefelsäure zu zersetzen, digerirte das Gemenge so lange mit absolutem Alkohol, als dieser noch einen bittren Geschmack annahm, entfernte aus den Auszügen durch Aetzbaryt die frei vorhandene SO^3 und destillirte dann den Alkohol ab. Der Rückstand war mehr gelbbraun gefärbt, verhielt sich aber im Allgemeinen dem beim 1. Versuche erhaltenen gleich. Die Reinigung war eben so schwierig und die Menge des erhaltenen reineren Bitterstoffs um $^1/_4$ geringer.

3) Da sich beim Zusammenreiben des Gerbstoffniederschlags mit Aetzkalk viel Ammoniak entwickelte, so versuchte ich die Zersetzung mit frisch gefälltem Bleioxydhydrat zu bewerkstelligen; dabei entwickelte sich kaum ein Ammoniakgeruch, die Masse färbte sich aber ebenfalls an der Luft stark braun. Nachdem sie getrocknet worden, wurde sie gleichfalls mit absolutem Alkohol in Digestion gesetzt und so lange damit gewaschen als noch bittrer Geschmack der Auszüge bemerklich war; auch hiermit ging es sehr langsam. Dieser alkohol. Auszug war am wenigsten gefärbt, dagegen war der Rückstand ebenso wenig zum Krystallisiren zu bringen wie bei den übrigen Versuchen. Dieser noch unrein scheinende Bitterstoff kommt dem von Homolle als Digitalin beschriebenen in allen Beziehungen gleich.

Er stellt eine gummiartige, durchscheinende Masse dar, die sich zu feinem Pulver zerreiben lässt. Der Geschmack ist höchst ekelhaft und anhaltend bitter. In Aether löst er sich sehr schwer, leichter im absoluten Alkohol und in gewöhnlichem Weingeist, aber auch sehr schwer in kaltem Wasser, dagegen leichter in siedendem. Von Thierkohle wird er gebunden und lässt sich derselben nur nach längeren Behan-

Digitized by Google

deln mit siedendem Alkohol entziehen, erscheint aber dann wieder entfärbt.

Als ich nun, auf diese Versuche gestützt, meine Arbeit mit grossen Mengen getrockneten Krautes wiederholte, gelang es mir nicht mehr, auf die angeführte Weise den Bitterstoff rein zu erhalten; er verwandelte sich stets und immer sehr schnell in eine braune, sauerreagirende Masse von einem ganz anderen Geschmack. Sobald ich die Säure durch irgend welche Base abgestumpft, wurde das Ganze noch dunkler und verlor nach einiger Zeit allen Geschmack.

Im XIV. Bande des Jahrbuchs f. pract. Pharmacie 1847. (S. 20—22) beschreibt Walz seine verbesserte Darstellungsmethode des Digitalins: „Dass es mir nicht schon 1839 und 1840 gelungen ist, das Digitalin in grössern Mengen zu erhalten, findet nach meinen weiteren Erfahrungen in dem Umstande seine Erklärung, dass ich aus dem wässrigen oder weingeistigen Auszuge vor der Behandlung mit Gerbstoff- oder Eichenrindendecoct nicht Alles entfernte, was durch Bleiacetate fällbar ist. Durch die Anwesenheit der vielen anderen Bestandtheile, wie: Pflanzensäuren, Farbstoffe, Gummi etc., wird die Verbindung des Digitalins mit dem Gerbstoffe in Lösung erhalten; so kam es denn, dass nur kleinere verdünntere Auszüge ein Resultat lieferten, während bei grössern Mengen niemals eine namhafte Fällung stattfand. Folgende Methode lieferte mir nun die besten Resultate:

Das gröblich gepulverte Kraut der Digitalis wird in einer Real'schen Presse, vorher mit Alkohol befeuchtet, fest eingedrückt, dann mit der 8fachen Menge Weingeist von 0,852 spec. Gew. extrahirt; in den meisten Fällen wurde hierdurch das Kraut ziemlich erschöpft.

Oder man extrahirt das fein zerschnittene Kraut in einer Destillirblase, oder in Glasgefässen mit der erwähnten Weingeistmenge zu wiederholten Malen, presst gut aus und entzieht der hellen Tinctur durch Destillation aus dem Wasserbade den Weingeist.

Digitized by Google

Der extractartige, harzige Rückstand wird so lange mit Wasser behandelt, als dieses noch bittern Geschmack annimmt. Sämmtliche wässrige Auszüge werden mit feingeschlämmter Bleiglätte unter Zusatz von etwas Bleiessig so lange digerirt, bis durch Bleiessig kein Niederschlag mehr entsteht; der entstandene häufige Niederschlag wird nun ausgepresst und das in der Flüssigkeit vorhandene Bleioxyd zum grössten Theile durch verdünnte Schwefelsäure und der letzte Antheil durch schwefelsaures Ammoniak entfernt. Die durch Ammoniak genau neutralisirte Flüssigkeit wird vom PbO,SO^3 abfiltrirt, letzteres gut ausgewaschen und sämmtliche Flüssigkeit so lange mit einer Lösung von reinem Tannin in Wasser oder einem wässrigen Galläpfelauszug, oder auch mit Eichenrindendecoct versetzt, als ein Niederschlag entsteht. Dieser ist, mit Tannin erhalten, fast ganz weiss, mit dem 2. oder 3. bereitet, bläulich und muss dann mehre Male mit reinem Wasser gewaschen werden.

Der gut ausgewaschene und gepresste Gerbstoff-Niederschlag wird mit feingeschlämmtem oder frischgefälltem Bleioxyde zusammen gerieben und mit Weingeist digerirt; wendet man bloss feingeschlämmte Glätte an, so findet die Zersetzung des gerbsauren Digitalins nur sehr langsam statt und es wird dann nöthig, etwas basisch essigs. Bleioxyd zuzusetzen. Das Ausziehen mit Weingeist wird so lange wiederholt, als dieser noch einen stark bitteren Geschmack annimmt. Sämmtliche weingeistige Auszüge werden nun, falls sie etwas Bleioxydsalz enthalten sollten, entweder durch vorsichtigen Zusatz von verdünnter Schwefelsäure, oder durch einige Blasen HS davon befreit, von der klaren Lösung der grösste Theil des Weingeists im Wasserbade abdestillirt und der Retortenrückstand in flachen Porzellanschalen im Trockenofen vollkommen eingetrocknet.

Ein zweites Verfahren, welches sich für die Bereitung im Grossen unter Vermeidung des theuern Weingeists besser eignen möchte, besteht darin, dass man das etwas zerkleinerte

Digitized by Google

Kraut 2 bis 3 Mal mit Wasser auskocht, den Rückstand auspresst und sämmtl. Abkochungen mit feingeschlämmtem Bleioxyd, unter Zusatz von etwas Bleiessig, einige Zeit digerirt. Der dabei entstandene reichliche lockere Niederschlag wird auf leinene Spitzbeutel gegossen, dann gut ausgepresst. Die anfangs sehr dunkeln Decocte werde dabei fast farblos. Das aufgelöste Bleioxyd entfernt man theilweise durch verd. SO^3, theilweise durch H^4NO,SO^3, filtrirt durch Leinwand und versetzt das Filtrat so lange mit Gerbstofflösung (aus Tannin oder aus Galläpfeln), als ein Niederschlag entsteht. Dieser wird auf Spitzbeuteln vorsichtig gesammelt, gut ausgesüsst und, wie oben angegeben, durch Bleioxyd mit etwas Bleiessig zersetzt. (So oft ich die Zersetzung des gerbs. Digitalins mit Kalkhydrat vornahm, erhielt ich geringere Ausbeute und anderweitige Zersetzungsproducte; auch durch Magnesiahydrat wurde ich nicht so befriedigt, wie durch Bleioxydhydrat).

Sollte das Digitalin nicht ganz weiss, sondern gelblich erscheinen, so hat man die weingeistige Lösung desselben mit sehr wenig Blutkohle zu digeriren und von Neuem, aber immer vorsichtig, zu verdampfen. Das so erhaltene Digitalin stellte eine mehr oder weniger krystallinische gelblichweisse Masse dar, die sich zu einem fast ganz weissen Pulver zerreiben lässt.

G. F. Walz' Mittheilungen über die Gemengtheile des von ihm bis dahin als „Digitalin“ bezeichneten Präparates aus Digitalisblättern. (Jahrb. f. prakt. Pharmacie 1850, XXI. S. 29—46.).

„Seit beinahe 2 Jahren bereite ich Digitalin im Grossen und habe bereits viele Centner des Krautes verarbeitet; die Bereitungsart ist jetzt noch, einige prakt. Vortheile abgerechnet, die von mir früher veröffentlichte.

Das Digitalin, wie ich es bis jetzt in den Handel brachte und wie ich es auch von Anderen bezogen habe, ist durchaus kein einfacher Körper, sondern lässt sich in

Digitized by Google

drei verschiedene zerlegen, enthält aber, nach dem Alter des Krautes und nach der Zeit des Einsammelns dess., verschiedenen Menge dieser Stoffe.

Wird der durch Zerlegung des Gerbstoffniederschlages mittelst Bleioxydhydrat dargestellte und durch Behandlung mit Thierkohle gelblichweiss erhaltene Körper (das bisherige Digitalin), mit absolutem Aether digerirt, so löst dieser nur eine geringe Menge davon auf (aus 4 Unzen etwa 25 Gran). Beim Verdunsten des Aethers hinterlässt dieser eine ölartige Flüssigkeit, die nach dem Erkalten zu einer durchsichtigen harzartigen Masse erstarrt, von so bitterem und kratzendem Geschmacke, dass letzterer viele Stunden lang anhält. Diese Substanz löst sich nur noch theilweise in Weingeist und lässt ein weiches Harz zurück, welches durch Sammeln und Lösen in Aether eine ganz klare Flüssigkeit von der Consistenz des Copaivabalsams darstellt. Nach dem Verdunsten des weingeistigen Auszuges erhält man eine etwas feste Harzmasse, die ich Digitalicrin nenne.

Das durch Aether erschöpfte Digitalin (gegen 4 Unzen) wurde mit 32 Unzen dest. Wassers übergossen; zu meinem Erstaunen löste sich bei weitem der grösste Theil im Wasser mit dunkelweingelber Farbe, während sich ein kleinerer in Form eines ganz weissen Pulvers zu Boden setzte. Durch Filtriren und Waschen mit kaltem Wasser wurde letzteres von der Lösung getrennt und in Weingeist von 0,830 spec. Gew. aufgelöst. Solches geht kalt langsam, heiss schneller von Statten; beim Erkalten scheidet sich ein grosser Theil in weissen Flocken wieder ab. Wird die weingeistige Lösung verdunstet, so bilden sich anfangs in derselben Flocken, später entsteht ein gallertartiger weisser Rand, dann erstarrt das Ganze zu reiner Gallerte; nach längerem Stehen vertrocknet die Gallerte allmählig zu einer lockeren, krystallinischen, weissen Masse; diese wäre nun reines Digitalin.

Die wässrige Lösung, die, wie angeführt, bei weitem den grössten Theil des Rohdigitalins ausmachte, schmeckte,

Digitized by Google

wie das Digitalin selbst stark und ekelhaft bitter; durch Behandeln mit Thierkohle entfärbte sich die Lösung ziemlich und liess nach dem Verdampfen eine gelbliche amorphe Masse, die beim Zerreiben ein trockenes, fast weisses Pulver gab.

Ein Theil der Lösung, 2 Unzen des angewandten Digitalins entsprechend, wurde mit Lösung von reinem Tannin versetzt; es entstand ein blendendweisser, flockiger Niederschlag, der sich sehr bald, ähnlich einer glänzenden, gelblichen Harzmasse, am Boden und an den Wänden der Gefässe ansetzte. Nachdem hinreichend Gerbstofflösung zugesetzt worden, wurde die überstehende, noch sehr bitter schmeckende Lösung abgegossen, der gerbsaure Niederschlag vollkommen mit kaltem Wasser gewaschen und dann zum Austrocknen in gelinde Wärme gebracht. Er stellte eine glänzende gelbbraune Masse dar ($3^1/_3$ Unzen an Gewicht), sehr leicht zu Pulver zerreiblich; anfangs geschmacklos, erst später trat der bittre Geschmack hervor. Hiervon wurde der vierte Theil mit dem gleichen Gewichte Bleioxydhydrat gemischt und zuerst mit Wasser angerieben und eine Zeit lang digerirt. Das Wasser nahm sehr bald einen ungemein bitteren Geschmack an; die Lösung, welche frei von Gerbstoff war, liess verdunstet eine fast farblose, gallertartige Masse zurück, die getrocknet in ein gelblichweisses Pulver verwandelt werden konnte; zum Ausziehen bedurfte man jetzt mehr Wasser, gleichsam als ob die Zerlegung bei Anwesenheit von Weingeist viel leichter ginge. Spätere Versuche zeigten auf das bestimmteste, dass diess wirklich der Fall, und zwar aus dem Grunde, weil die Gerbstoffverbindung in Weingeist auflöslich ist.

Nachdem alles vollkommen mit Wasser erschöpft war, wurde der Auszug verdunstet; es blieb abermals eine ganz amorphe, gelblich gefärbte Masse von ekelhaft bitterem Geschmack. Zur Entfernung der Farbe wurde nochmals eine Behandlung mit Thierkohle vorgenommen, aber vergebens. Man versetzte jetzt die ganze wässrige Lösung mit einer grösseren Menge von Bleiessig, ohne dass dadurch ein Niederschlag erhalten wurde, und entfernte das

Digitized by Google

PbO durch HS; erschien auch die abfiltrirte, sehr saure Flüssigkeit vollkommen wasserhell, so liess sie beim Verdunsten dennoch eine gelblichweisse amorphe Masse zurück.

Um darüber Gewissheit zu erhalten, ob die in Wasser lösliche Substanz von Natur gelblich gefärbt sei, oder ob die Färbung von anhängenden Verunreinigungen herrühre, wurde sie nochmals in Wasser gelöst, die gelbliche Lösung durch wässrige Lösung von reinem Tannin gefällt und die bald zu einem Harze zusammengeballten weissen Flocken so lange mit kaltem Wasser gewaschen, als dieses noch etwas aufnahm. Die vollkommen getrocknete Gerbstoffverbindung wurde in Weingeist gelöst, der Gerbstoff durch Bleizuckerlösung gefällt, das überschüssige Bleioxyd durch HS entfernt, die Flüssigkeit filtrirt und verdunstet. Es blieb abermals eine gelbliche Masse, von welcher eine Probe auf dem Platinblech ohne allen Rückstand verbrannte. Sie erhielt von mir (Walz) den Namen Digitasolin.

Nähere Beschreibung der drei im Rohdigitalin aufgefundenen Stoffe:

1) Reines Digitalin. Es stimmt in seinen Eigenschaften mit dem von Homolle (Journ. pharm. chim. 3. sér. 4. ann. p. 57—71) beschriebenen überein. Es stellt eine stets warzig krystallinische, weisse Masse dar, scheidet sich aus der heissbereiteten Lösung in absolutem Alkohol nach dem Erkalten in Form von Flocken aus und erstarrt, wenn ein Theil des Alkohols abdestillirt ist, zu einer gallertartigen Masse, aus Digitalin und verschiedenen Mengen Alkohols bestehend, die in einer Wärme von 60 bis 70°R. schmilzt und eine gelbe Flüssigkeit darstellt. Bei vorsichtigem weiterem Verdunsten hinterbleibt eine lockere krystallinische Masse. 100 Th. absol. Alkohol lösen bei 12°R. 30 Th., beim Sieden 50 Th. Digitalin auf.

100 Th. Weingeist von 1,850 spec. Gew. nehmen bei gewöhnl. Temperatur 30 Theile, beim Sieden 40 bis 45 Th. Digitalin auf.

Digitized by Google

Die alkoholische und die gewöhnl. weingeistige Lösung wird durch Wasser getrübt. 1000 Theile kaltes Wasser nehmen 1,18 Th.; 1000 Th. Wasser von 36°R. nehmen 2 Theile und 1000 Th. Wasser bei Siedehitze 4,5 Th. Digitalin auf. Selbst die kalt bereitete wässrige Lösung schmeckt noch sehr stark bitter. Aus der heissgesättigten Lösung scheiden sich beim Erkalten nur Wärzchen aus, aber keine deutlichen Krystalle.

1000 Th. absoluter Aether nehmen bei 12°R. 0,52 Theile, bei Siedehitze 0,68 Theile Digitalin auf.

Die wässrige Lösung wird durch kein Reagens ausser Gerbstoff gefällt; die Verbindung mit diesem stellt eine gelbbraune Masse, zerrieben, ein dem Tannin ähnliches Pulver dar, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol.

Beim Erwärmen auf 80°R. bleibt das Digitalin unverändert; im Oelbade erhitzt, schmilzt es bei 140°R.; bei 165°R. fängt es an unter Entwickelung saurer Dämpfe sich zu zersetzen.

Auf Platinblech erhitzt, schmilzt es, bläht sich auf, stösst weisse Nebel aus, die sich entzünden und mit sehr wenig Russabsatz verbrennen; die gebildete Kohle verbrennt sehr leicht und hinterlässt keine Spur von Asche. Digitalin mit conc. Schwefelsäure übergossen nimmt dunkelrothbraune Farbe an; auf Zusatz von Wasser entsteht Trübung, dann olivengrüne Färbung. Mehr conc. Schwefelsäure erzeugt nach 12 Stunden Bildung grüner Flocken.

Salzsäure von 1,21 spec. Gew. wirkt in der Kälte nicht zersetzend, sie bildet damit eine fast farblose Lösung, die auf Wasserzusatz das Digitalin wieder fallen lässt.

Conc. Salpetersäure von 1,54 spec. Gew. färbt das Digitalin gelb und löst es dann mit gelber Farbe. Beim Verdünnen mit Wasser entsteht Gelatiniren und später Abscheidung weisser Flocken.

In Aetzammoniak löst sich das reine Digitalin ohne Färbung; auf Zusatz von Wasser entsteht Trübung und später ein weisser Niederschlag.

Digitized by Google

Das Digitalin ist frei von Stickstoff.

Das bei 36° R. getrocknete Digitalin verliert bei 80° R. unter einem trocknen Luftstrome noch 2 Proc. Wasser.

Im Mittel von 3 Elementaranalysen besteht das Digitalin aus:

$$C = 59{,}40\%,\ H = 9{,}14\%,\ O = 31{,}46\%.$$

Die einfachste empirische Formel dafür ist $C^{10}H^{9}O^{4}$.

2) Digitasolin. Gelblichweisse amorphe Substanz; beim Verdunsten ihrer weingeistigen Lösung im Wasserbade zu einem lockeren Schaum austrocknend. 100 Theile kaltes Wasser lösen 0,8 Th., siedendes Wasser löst fast dreimal soviel (also 100 Th. siedendes Wasser fast 2,4 Th.). Die Lösung mit 1000 Theil. Wasser verdünnt, schmeckt noch viel stärker bitter als die des Digitalins. 100 Th. absoluter Alkohol löst kalt 40 Th., siedend 50 bis 60 Theile. Eben so Weingeist von 0,850 spec. Gew. (kalt 40, siedend 60.). 100 Th. absoluter Aether lösen bei 12° R. nur 0,005 Th., bei Siedehitze 0,010 Th. Nach dem freien Verdunsten bleibt eine amorphe Masse.

Ausser Tannin entsteht durch kein Reagenz eine Fällung; mit Tannin bilden sich blendendweisse Flocken, welche sehr bald zu einem durchsichtigen Harze zusammenballen. Trocken ist das Gerbstoff-Digitasolin eine leicht zu pulvernde gelbbraune Masse. Das grauweisse Pulver ist löslich in 500 Th. kaltem, in 300 Th. siedendem Wasser; der Ueberschuss schmilzt zu einer weichen Harzmasse, die Lösung schmeckt bitterherbe.

100 Th. Gerbstoff-Digitasolin lieferten durch Zersetzung mit Bleioxydhydrat unter Alkoholzusatz 45 Theile Digitasolin.

Conc. Schwefelsäure färbt sich mit Digitasolin rothbraun; beim Verdünnen mit Wasser nimmt die Mischung eine schmutig grünbraune Farbe an, ohne dass viel der aufgelösten Substanz herausfiele.

Conc. Salzsäure von 1,20 spec. Gew. löst Digitasolin auf und lässt beim Verdünnen mit Wasser dasselbe nur theilweise wieder fallen.

Digitized by Google

Salpetersäure von 1,54 spec. Gew. löst dasselbe unter Entwickelung geringer Mengen von salpetriger Säure mit rothgelber Farbe; auf Zusatz von Wasser wird die Mischung gallertartig und durch mehr Wasser scheidet sich ein gelber Niederschlag ab.

Durch Ammoniak wird das reine Digitasolin aufgelöst, wobei erst rosenrothe, dann bräunliche Färbung entsteht. Setzt man Wasser zu, so tritt milchige Trübung ein und nach kurzer Zeit scheiden sich weisse Flocken ab.

Auf 80°R. erhitzt bleibt Digitasolin unverändert. 3,600 Grm. bei 36°R. getrocknet, gaben bei 80°R. nur 0,008 Grm. Wasser ab. Es schmilzt bei 110°R. und zersetzt sich bei 160°R.

Im Mittel von drei Verbrennungsanalysen enthalten 100 Th. Digitasolin:

$$C = 55{,}95\,\% \quad H = 8{,}12\,\% \text{ und } O = 35{,}93\,\%.$$

Die einfachste empirische Formel = $C^{19}H^{16}O^{9}$.

3) Digitalicrin. Dieser sehr scharfe, kratzende Stoff wird auf die Weise erhalten, dass man das Rohdigitalin mit absolutem Aether digerirt und den nach dem Abdestilliren des Aethers bleibenden Rückstand so lange mit Wasser auswäscht, als dieses noch bitteren Geschmack annimmt und hierauf trocknet.

Das Digitalicrin stellt bei gewöhnl. Temp. ein gelbliches Pulver dar, welches zwischen den Fingern erwärmt sich zusammenballt; schon bei 48°R. fliesst es zu einer klaren braunen Masse; bei 80°R. ist es ziemlich flüssig und bei 150°R. beginnt es sich zu zersetzen. Auf Platinblech erhitzt zerfliesst es, dehnt sich weit aus, entwickelt grauweisse Nebel, die sich entzünden und mit russender Flamme verbrennen.

Ohne Luftzutritt erhitzt bleibt sehr wenig Kohle, die leicht und vollkommen ohne allen Rückstand verbrennt. Es ist stickstofffrei.

In Substanz ist das Digitalicrin anfangs geschmacklos, bald aber empfindet man Bitterkeit und ein heftiges Brennen und Kratzen im Schlunde, welches sehr lange anhält; bei der alkoholischen Lösung ist der Geschmack sogleich wahrnehmbar.

Digitized by Google

In kaltem Wasser fast unlöslich, in kochendem ballt es sich zu einen Klumpen zusammen.

In gewöhnl. und in absolut. Weingeist löst es sich leicht; Wasser fällt daraus weisse Flocken, die sich später zusammenballen.

Absoluter Aether löst kalt 0,06 Theile Digitalicrin; die Lösung besitzt ebenfalls scharf kratzenden bittern Geschmack.

Conc. Schwefelsäure löst es mit braunrother Farbe; Wasser fällt daraus weissgrüne Flocken.

Salzsäure von 1,20 löst es nur langsam zu blassgelber Flüssigkeit, aus welcher beim Verdünnen mit Wasser Flocken sich abscheiden.

Conc. Salpetersäure löst es mit rothgelber Farbe, die später braun wird; mit Wasser versetzt fallen gelbe Flocken nieder.

Aetzammoniak wirkt kalt nur wenig lösend, stärker beim Erwärmen, ohne auffällige Veränderung.

Im Mittel von 3 Elementaranalysen enthält das Digitalicrin:

$$C = 65{,}70,\ H = 10{,}18,\ O = 24{,}12\,^0/_0.$$

Die einfachste empirische Formel für dasselbe $= C^{11}H^{10}O^{3}$.

Eine Destillation der Digitalisblätter mit Wasser ergab die Anwesenheit der Valeriansäure.

Versuche, Morin's Digitalsäure und Kosmann's Digitalsäure darzustellen, ergaben keine Resultate.

Das riechende Princip der Digitalis purpurea (Digitalosmin) wurde von Walz isolirt. (Jahrb. f. prakt. Pharm. 1852, XXIV. S. 86—88). Es geht bei der Dampfdestillation des trocknen einjährigen Krautes mit den Wasserdämpfen über. Aus 80 Pfunden desselben konnten nur 8 Gran des Digitalosmins erhalten werde. Das schwach sauer reagirende Destillat war mit fettartigen Schuppen überdeckt und die Wände der Florentiner Flasche waren damit überkleidet. Sie besassen im höchsten Grade den Geruch der getrockneten Digitalis. Durch vorsichtiges Abnehmen und Schütteln des Wassers mit reinem Aether wurden sie gewonnen. Nach dem Verdunsten des Aethers auf Uhrgläsern hin-

Digitized by Google

terblieb das Digitalosmin als gelblichweisser perlmutterglänzender Rückstand, dessen Geruch so bedeutend ist, dass die geringste Menge dess. mehren Pfunden warmen Wassers den Geruch einer Digitalisinfusion ertheilt.

In kaltem Wasser ist es fast unlöslich, demselben aber Geruch nach Digitalin ertheilend.

In warmem Wasser schmilzt es, macht beim Schütteln das Wasser milchig und scheidet sich später in Schuppen wieder aus.

Leicht löslich in Weingeist zu einer anhaltend stark kratzend schmeckenden, nach Digitalis riechenden Flüssigkeit, die durch Wasser getrübt wird. Leicht löslich in Aether.

Auf die Zunge gebracht, erregt es Wärme, schmeckt stark und lange anhaltend kratzend ekelhaft. Im Platinlöffel erhitzt schmilzt es, verflüchtigt sich dann und die Dämpfe verbrennen lebhaft ohne zu russen.

Conc. Schwefelsäure erweicht das Digitalosmin, aber erst beim Erwärmen tritt Zersetzung ein. Conc. Salpetersäure löst es in der Wärme zu gelber Flüssigkeit unter Entwickelung salpetriger Dämpfe.

In Aetzammoniak wird es weich, ohne sich zu lösen.

In weingeistiger Aetzkalilösung wird es ohne Farbenänderung gelöst, beim Verdünnen mit Wasser unverändert wieder abzuscheiden.

(Fortsetzung folgt im nächsten Heft.)

Digitized by Google

Druckfehlerberichtigung und Nachtrag

zu Dr. H. Ludwig's Abhandlung über die Bestandtheile einiger Mannasorten des Orients. (Arch. Pharm. Juliheft 1870).

a) Die Ueberschrift: Traganthin oder Bassorin und Pflanzengewebe, a. a. O., Seite 49 ist zu streichen und auf S. 48 unten hinter Stärkemehl zu stellen, so dass es dann heisst:

22,5 Proc. Stärkemehl, Traganthin oder Bassorin und Pflanzengewebe.

b) Zu Seite 39, Z. 17 von oben (a. a. O.), nach der procentischen Zusammensetzung der reineren Astragalusmanna ist zu setzen:

Aschenbestimmung.

5,142 Grm. Astragalusmanna, in Wasser gelöst und filtrirt, um die Holzspähne zu entfernen, das Filtrat eingedampft und eingeäschert liessen 0,067 Grm. = 1,30 Procent Asche, von stark alkalischer Reaction und reich an Kali.

Jena, den 3. Septbr. 1870.

H. Ludwig.

Digitized by Google

II. Toxikologie.

Erkrankung von Kühen in Folge ihrer Fütterung mit Lagerbierschlempe.

Von Dr. Arno Aé in Zwickau.

Vor einiger Zeit wurden die Kühe auf einem Gute hiesiger Gegend mit Lagerbierschlempe gefüttert. Nicht lange nach dem Genusse erkrankten dieselben mehr oder minder, je nach der Quantität des genossenen Futters. Vor dem Erscheinen des Bezirksthierarztes waren 2 oder 3 Kühe, welche taumelnd zu Boden gestürzt waren und nach Ansicht der anwesenden Nichtsachverständigen am meisten zu leiden schienen, getödtet worden. Der Thierarzt ergriff jedoch in richtiger Erkennung des Zustandes der erkrankten Kühe, mit dem an andern lebenden Wesen gar oft sichtbaren so ähnlich, das richtige Mittel: er flösste den noch übrigen kranken Kühen starken schwarzen Kaffee ein und siehe da, nach kurzer Zeit waren sie wieder gesund und munter.

Wie nun aber der Weingeist in der Lagerbierschlempe, der beim Füttern noch nicht vorhanden war, entstanden, ist sehr leicht erklärlich; die noch nicht vollständig ausgegohrene dicke Masse war im Magen der Kühe in volle Gährung übergegangen, und auf diese Weise der Weingeist den Kühen in die Köpfe gestiegen. Darum auch hier Vorsicht!

Digitized by Google

B. Monatsbericht.

I. Anorganische Chemie, Mineralogie und Geologie.

Wohlfeile Darstellung von Sauerstoff.

Man erhitzt mangansaures Natron in einer Retorte durch einen Strom überhitzten Wasserdampfs. Schon nach 5 Minuten ist aller disponibele Sauerstoff ausgetrieben. Nachher leitet man über den Rückstand 5 Minuten lang einen Strom heisser Luft, wodurch das Salz wieder hergestellt wird, um nun einer Wiederholung des Processes zu unterliegen.

Wp.

Ueber eine neue Darstellungsmethode des Salpetersäureanhydrids.

Im Jahre 1847 stellte H. Sainte-Claire Deville das Salpetersäureanhydrid durch Einwirkung eines trocknen Chlorstroms auf Silbernitrat dar. Später hat Gerhardt gezeigt, dass durch Einwirkung von Chloriden auf die trocknen Salze der betreffenden Säuren die Anhydride der einbasischen organischen Säuren entstehen. Also z. B. durch wechselseitige Zersetzung von Chloracetyl und essigsaurem Kali das Anhydrid der Essigsäure. Odet nnd Oignon benutzten diese Gerhardt'sche Methode für die Darstellung des Salpetersäureanhydrides und liessen auf NO^6Ag Phosphoroxychlorid einwirken. Es entsteht NO^4Cl, d. h. ein Chlorid der Salpetersäure, eine bei + 5° C. siedende, gelblich gefärbte Flüssigkeit, welche bei — 31° noch nicht erstarrt und sich mit Wasser in Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure zersetzt. Werden die Dämpfe dieser Chlorverbindung auf vollständig trocknes, bis auf 60 — 70° erhitztes Silbernitrat geleitet, so entstehen Chlorsilber und Salpetersäureanhydrid. Die Experten construirten einen einfachen für Vorlesungsversuche geeigneten Apparat, welcher aus zwei Uförmigen, mit einander verbun-

denen Röhren bestand, welche beide je 150 Grm. trocknes Silbernitrat enthalten. In die erste Röhre lässt man Phosphoroxychlorid tropfenweise eintreten. Es bildet sich das Chlorid der Salpetersäure, welches nun in der zweiten Röhre auf das Silbernitrat einwirkt und Salpetersäureanhydrid entstehen lässt. Die Reaction verläuft demnach in zwei Phasen.

$$1)\ 3\left(\left.\begin{matrix}NO^4\\Ag\end{matrix}\right\}O^2\right)+\left.\begin{matrix}PO^2\\Cl^3\end{matrix}\right\}=\left.\begin{matrix}PO^2\\3Ag\end{matrix}\right\}O^6+3\left(\left.\begin{matrix}NO^4\\Cl\end{matrix}\right\}\right)$$

$$2)\ \left.\begin{matrix}NO^4\\Ag\end{matrix}\right\}O^2+\left.\begin{matrix}NO^4\\Cl\end{matrix}\right\}=\left.\begin{matrix}NO^4\\NO^4\end{matrix}\right\}O^2+\left.\begin{matrix}Ag\\Cl\end{matrix}\right\}$$

Das gebildete Anhydrid wurde in farblosen, prismatischen Krystallen erhalten, welche sich in einem Kohlensäurestrom verflüchtigten und sich an der Luft und in der Wärme in Untersalpetersäure und Sauerstoff zersetzten. (*Journal de pharm. et de chimie. Februarheft 1870.*). *Sch.*

Darstellung von Bromwasserstoffsäure.

Man leitet Bromdämpfe auf Paraffin, welches in einer tubulirten Retorte geschmolzen erhalten wird. Das Brom substituirt sich theilweise dem Wasserstoff des Paraffins, theilweise entweicht es als Bromwasserstoff. Beim Erhitzen des Substitutionsproducts auf 180° entsteht aus demselben wiederum Bromwasserstoff, während schliesslich eine kohlige Masse zurückbleibt, welche 31,6 Proc. Brom enthält. *Wp.*

Ueber Fluorwasserstoffsäure.

Die wasserfreie Säure stellte Gore dar durch Erhitzen der Doppelverbindung von Fluorwasserstoff mit Fluorkalium bis zum Rothglühen in einem passenden Platinapparat. Sie lässt sich auch darstellen, indem man Fluorsilber im Wasserstoffstrome erhitzt. Sie ist eine farblose, sehr bewegliche und äusserst flüchtige Flüssigkeit, die an der Luft stark raucht und begierig Wasser anzieht. Man kann sie nur in Platingefässen aufbewahren, deren Platindeckel mit Klemmschrauben aufgepresst und mit Paraffin verstrichen ist. Ihr spec. Gewicht ist = 0,9879 bei 12° C., Siedepunkt bei 19,44° C. In einer Kälte von —34°,5 C. gefriert

Digitized by Google

sie noch nicht. Die Tension ihres Dampfs beträgt bei 15,56°C. 7,58 Pfund auf den Quadratzoll. Beim Oeffnen des Deckels einer Flasche wird der Dampf hervorgetrieben wie aus einem Dampfkessel. Die Fluorwasserstoffsäure besteht aus 1 Vol. Fluor und 1 Vol. Wasserstoff, ohne Verdichtung verbunden wie Chlorwasserstoffsäure. Im Allgemeinen liegen die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Säure zwischen denen der Chlorwasserstoffsäure und des Wassers, jener jedoch näher als diesem. Sie lässt sich leichter condensiren als Chlorwasserstoff, aber schwerer als Wasserdampf; wie Salzsäure zersetzt sie die kohlensauren Salze, wie Wasser verbindet sie sich kräftig und unter starker Wärmeentwicklung mit wasserfreier Schwefelsäure und Phosphorsäure. Die Fluorverbindungen der Alkalimetalle verbinden sich heftig mit Fluorwasserstoffgas, wie deren Oxyde sich mit Wasser verbinden, die wasserhaltigen Fluoride der Alkalimetalle reagiren wie die Hydrate der Alkalien stark alkalisch und treiben Ammoniak aus seinen Salzen aus. Die Atomzahl des Fluors liegt zwischen der des Sauerstoffs und Chlors und die des Sauerstoffs, addirt zu der des Fluors, ist nahezu die des Chlors.

Die wässrige Fluorwasserstoffsäure des Handels ist gewöhnlich unrein. Zur Reinigung behandelt man sie mit Schwefelwasserstoff, neutralisirt die vorhandene Schwefelsäure und Kieselfluorwasserstoffsäure mit kohlensaurem Kali, giesst von dem entstandenen Niederschlage ab, entfernt den Schwefelwasserstoff durch kohlensaures Silber, destillirt die filtrirte Flüssigkeit aus einer Bleiretorte mit Platinvorlage und rectificirt schliesslich. Ein geringer Zusatz der Säure zu Wasser erniedrigt dessen Gefrierpunkt bedeutend. (*Pharmaceut. Journ. and Transact. Mai 1869. Sec. Sér. Vol. X. Nr. XI. p. 649.*).

Wp.

Die Schwefellager von Louisiana.

Eugène W. Hilgard hat eine Untersuchung der berühmten artesischen Brunnen von Calcasieu angestellt. Dieselben finden sich auf zwei kleinen Inseln in dem Süsswassersumpf an der Mündung des Bayou Choupique, eines kleinen Zuflusses zum Calcasieu River. Es war lange bekannt, dass es auf einer dieser Inseln Theerquellen gebe, welche ringsum die Oberfläche mit Asphalt getränkt hätten und beständig entzündliche Gase entwickelten. Bald nach Beendigung des Krieges veranstaltete die Louisiana-Petroleum- and

Coal-Oil-Company Bohrungen, welche zur Zeit, als Hilgard dort war, bis zu einer Tiefe von 410 Meter vorgedrungen waren. Ein anderes Bohrloch auf einer etwas westlicher gelegenen Insel war unter Leitung des Dr. Virkwan auf 150 Meter gebracht.

In dem ersten Bohrloche stiess man bis 114 Meter auf blauen sandigen Kalk mit Seemuscheln, Petroleum und Gas. Derselbe hielt $13\frac{1}{3}$ Meter an, worauf bis zum Grunde des Bohrloches die Kreide-Formation folgte. Die Ordnung der Schichten war hier 20 Meter weicher, bröckliger, krystallinischer Kalk, darunter $33\frac{1}{3}$ Meter reiner krystallinischer Schwefel. Bei 181 Meter beginnt Gyps mit dem Schwefel zu wechsellagern, bei 216 Meter erscheint ein zweites Lager von reinem Schwefel, $1\frac{2}{3}$ Meter mächtig, und bei 226 Meter ein drittes von 4—5 Meter. Darunter blieb man in festem Gyps. — Das andere Bohrloch hatte bei 150 Meter Tiefe noch keinen Schwefel erreicht.

Die Oel führende Schicht gehört zur Vicksburg-Gruppe. Als das Bohrloch darauf stiess, brach ein starker Strom brennbaren Gases und Wasser, gemengt mit Petroleum, hervor. Die Menge des letztern überstieg aber nicht wenige Barrels täglich, selbst bei Anwendung der Pumpe. Auch beim Eindringen in den weissen Kalk vermehrt sich der Zufluss nicht. Die wenig beträchtliche Mächtigkeit der Vicksburg-Schichten und der Umstand, dass sie häufig von Denudationsthälern zerrissen sind, entmuthigt die Erwartung, hier ein Oel-Reservoir von lohnender Ausgiebigkeit zu finden. Das Wasser, welches jetzt ausfliesst und zwar 65 Gallons in der Minute, ist eine gesättigte Lösung von Schwefelwasserstoff mit ein wenig Gyps und Kochsalz. Es kommt hauptsächlich von der Oberfläche des Schwefellagers. (*Engineering et Mining Journal. — Petermann's Mittheilungen. 1870. S. 156.*). *R.*

Anwendung der schwefligen Säure in der Bierbrauerei.

Der Engländer Branes hat sich die Methode in Frankreich patentiren lassen und besteht dieselbe darin, dass er entweder die Auflösungen von schwefligsauren Salzen, z. B. von Natron, Kali, Ammoniak, Magnesia u. s. w. oder die Auflösung von schwefliger Säure dem geschroteten Malze beim Einmaischen zusetzt, — oder dass er die genannten Salze im trocknen Zustande dem Malze vor dem Einmaischen

beimischt, — oder dass er das geschrotete Malz durch eine Atmosphäre von schwefliger Säure fallen lässt, ehe es in den Maischbottig gelangt. In welcher Gestalt er aber auch die schweflige Säure anwenden mag, so bleibt es immer auffällig, dass der Patentträger durch die Anwendung eines Körpers bei der Gährung ein Bier von besserer Qualität gewinnen will, während man bis jetzt denselben Körper als einen solchen kannte, der nur störend auf den Verlauf der Gährung einwirkt, und den man bloss bei bereits gegohrnem Bier als Mittel benutzt, dasselbe gegen das Sauerwerden zu schützen. Nichtsdestoweniger soll der Erfolg ein günstiger sein, wenigstens ist es in den Maisbrennereien in Ungarn schon seit längerer Zeit Gebrauch, beim Einmaischen schweflige Säure anzuwenden, um einen höhern Gehalt an Weingeist zu erzielen. Unter allen schwefligsauren Salzen empfiehlt Branes das saure schwefligsaure Natron, von welchem er auf c. 300 Liter Malz c. 400 Grm. Salz nimmt. Im Uebrigen wird im ganzen Brauverfahren nichts geändert. Man erhält nach Branes auf diese Weise ein an Weingeist reicheres, wohlschmeckendes, sich rasch klärendes und dauerhaftes Bier. (*Wieck's illustrirte Gewerbezeitung. Nr. 24. 1870.*). *R.*

Zur Darstellung des Strontium.

Grössere Mengen Strontium stellt B. Franz in Görlitz statt auf elektrolytischem Wege, durch Erhitzen von Strontiumamalgam in einem Strome sehr gut getrockneten Wasserstoffs bei mässiger Rothgluth dar.

Zur Darstellung des Strontiumamalgams erhitzt der Vf. Natriumamalgam (aus 1 Th. Quecksilber und höchstens $^1/_4$ Th. Natrium) mit gesättigter Chlorstrontiumlösung bis 90° mehrmals, wäscht dann gut aus und trocknet rasch und vollständig zwischen Löschpapier. Das Strontiumamalgam ist so an der Luft bei weitem unbeständiger als das Amalgam des Baryum und Natrium.

Das Strontium selbst resultirt als ein schwach gelbliches, dem Baryum ähnliches Metall, das sich ziemlich leicht zu dünnen Blättchen ausschlagen lässt.

An der Luft oxydirt es sich ungemein rasch und leicht unter bedeutender Erhitzung. Es verbrennt, an der Luft erhitzt, wie das Baryum, mit sehr intensivem Lichte und merkwürdigem Funkensprühen.

Digitized by Google

Es schmilzt bei mässiger Rothgluth und ist selbst bei heller Rothgluth noch nicht flüchtig. Das spec. Gew. ist 2,4. (*Journ. f. pr. Ch. 1869. II. Bd. S. 253—254.*). *B. E.*

Ueber die Bestimmung des Kohlenstoffs im Eisen.

Es ist bekannt, dass kohlenstoffhaltiges Eisen mit Säuren behandelt, welche den Kohlenstoff nicht angreifen, diesen theilweise als Kohlenwasserstoff abgiebt. Elliot hat neuerdings eine Methode angegeben, nach welcher das Eisen auf seinen Kohlenstoffgehalt geprüft werden kann, ohne dass ein Theil desselben als Kohlenwasserstoff entweicht. Man erwärmt zwei Gramm des zu untersuchenden Eisens, welches man in Pulverform anwendet, mit 50 CC. einer Lösung von Kupfervitriol und behandelt das sich ausscheidende Gemisch von metallischem Kupfer und Kohle mit 20 CC. Kupferchloridlösung. Das Kupfer löst sich unter Bildung von Kupferchlorür auf, während die Kohle zurückbleibt und mit heissem Wasser ausgewaschen wird. Ist die Kohle mit fremden Substanzen verunreinigt, so begnügt man sich nicht mit der directen Wägung derselben, sondern verwandelt dieselbe in Kohlensäure durch Erhitzen mit Chromsäure und Schwefelsäure, trocknet die entwickelte Kohlensäure mittelst Schwefelsäure und lässt sie von Natronkalk absorbiren. (*Journal de chimie et pharm. Aprilheft 1870.*). *Sch.*

Zur Schwefelbestimmung kohlenstoff- und zugleich schwefelhaltiger Verbindungen

ist folgende Methode einfacher als die gewöhnliche, durch Wägung des Schwefels als schwefelsaurer Baryt.

Es wird vorausgesetzt, dass man mit einer Schwefelbestimmung flüssiger oder fester, nicht sehr flüchtiger Kohlenstoffverbindungen zu thun hat, frei von unverbrennlichen Bestandtheilen.

Hiervon wird etwas in einem Porzellanschälchen abgewogen, dazu eine bekannte Menge fein vertheilten salpetersauren oder essigsauren Bleioxyds, darauf Salpetersäure und dann einige Krystalle von salpetersaurem Ammoniak hinzugethan, eingedampft, geglüht und gewogen. Da die Menge Bleioxyd, welche von den Bleisalzen herstammt, bekannt ist,

Digitized by Google

so kann man aus der Gewichtszunahme des Gefässes die Quantität Schwefelsäure (als schwefelsaures Bleioxyd, vermengt mit Bleioxyd zurückgeblieben) und daraus die Quantität Schwefel kennen lernen.

Diese Methode giebt sehr genaue Resultate, auch bei Verbindungen, die ausser Schwefel Jod oder Brom enthalten und in vielen andern Fällen. (*Aus Mulder Scheik. Anteekn. 1, 3. p. 136 im Journ. f. pr. Ch. 1869. I. Bd. S. 444—445.*).

B. E.

Künstliche Bildung von Graphit.

Dr. Bettendorf theilt mit, dass er bei einer gemeinschaftlich mit Prof. Wüllner angestellten Untersuchung über die Wärmecapacitäten der allotropen Modificationen von C, As und Se unter anderen Cylinder einer Pariser Gaskohle benutzte, welche mehrmals zum electrischen Flammenbogen gedient hatten.

Es fand sich, dass die Spitzen dieser Kohlencylinder aus einer bleigrauen Masse bestanden, die sich leicht mit einem Messer in kleinen Blättchen ablösen liess und auf Papier wie der beste weiche Bleistift abfärbte. Es war Kohlenstoff in der Graphitmodification. Da die Kohlencylinder für den electrischen Flammenbogen aus der besten Gaskohle gesägt werden, welche ausserordentl. hart ist und nicht im mindesten auf Papier abfärbt, so konnte der Graphit an den Spitzen dieser Cylinder nur unter Mitwirkung der Hitze des electrischen Flammenbogens entstanden sein. Versuche mit einer Batterie von 12 Grove'schen und 12 grossen Bunsen'schen Elementen bestätigten diese Vermuthung.

Als Pole dienten kleine Stücke der Bonner Gaskohle, von äusserst harten grossen Stücken abgesprengt. Wenn beide Polenden erglühten, sah man durch Kobaltglas die glühende Stelle des positiven Poles sich vertiefen und beim Erkalten zeigte die Vertiefung einen ziemlich dicken Ueberzug von Graphit. Die Vertiefung rührt theilweise von einer Verbrennung der Kohle her, dann aber auch von der Verdichtung der Kohle zu Graphit. Schon Despretz (Compt. rend. 29, 709) hat über die Erweichung und Verflüchtigung von Kohlenstoff Mittheilung gemacht. Er benutzte zu seinen Versuchen eine Batterie von 500—600 Bunsen'schen Elementen und fand, dass unter dem Einflusse

dieser ungeheuern Hitze jede Kohle erweicht und schliesslich in Graphit verwandelt wird.

Es ist von Interesse, dass die Gaskohle schon mit Hülfe von 24 Elementen diese Umwandlung erfährt. (*Niederrheinische Gesellschaft f. Natur- u. Heilkunde. Berggeist, Zeitschr. f. Berg-Hüttenwesen u. Industrie*).

H. L.

Die erratischen Blöcke,

diese merkwürdigen Denkmale der Eiszeit, beginnt man jetzt in Frankreich und der Schweiz vor der Zerstörung zu bewahren, damit sie auch der Nachwelt ein Material zu weitern Untersuchungen seien. Bereits hat die französische Regierung in Savoyen etwa 200 Blöcke durch Verträge gesichert, und die schweizerische naturforschende Gesellschaft folgt diesem erfreulichen Vorgehen und hat ebenfalls eine Anzahl hervorragender Erratblöcke angekauft. Die Karten über die geographisch-topographische Verbreitung derselben werden fortgesetzt; diejenige des Canton Aargau liegt schon vollständig vor (*L. I. Z. Jan. 1870.*). *R.*

Mineralausbeute in Grossbritannien.

Der Gesammtwerth der 1868 in Grossbritannien gewonnenen Mineralien beträgt 33,837,858 Pf. St. Die Quantität derselben ist folgende: Kohlen 103,141,157 Tonnen; Eisenerz 10,169,231 Tonnen; Zinnerz 13,953 Tonnen; Kupfererz 157,335 Tonnen; Bleierz 95,236 Tonnen; Zinkerz 12,781 Tonnen; Schwefelerze 76,484 Tonnen; Goldquarz 1191 Tonnen; Arsen 3300 Tonnen; Kochsalz 1,513,840 Tonnen; Thon 1,012,479 Tonnen etc. Die Quantität der aus den Erzen gewonnenen Metalle, deren Geldwerth sich auf 15,736,416 Pf. St. beläuft, bestand aus 4,970,206 Tonnen Roheisen; 9300 Tonnen Zinn, 9817 Tonnen Kupfer; 71,017 Tonnen Blei; 3713 Tonnen Zink; 835,542 Unzen Silber und 1012 Unzen Gold. (*L. I. Z. Dec. 1869.*). *R.*

Digitized by Google

II. Organische Chemie.

Glycerin-Kitt.

Der zuerst von Prof. Hirzel in Leipzig, dann von Pollack in Bautzen empfohlene Kitt, welcher durch Vermischen von Glycerin mit geschlämmter trockner Bleiglätte dargestellt wird, ist neuerdings von Rost zu vielfacher Anwendung empfohlen worden. Es sollen mit diesem Kitt alle Metalle, überhaupt alle festen Körper, mit einander verkittet werden können; der Kitt soll unter Wasser und sonstigen Flüssigkeiten ebenso schnell und gut erhärten wie an freier Luft und eine Temperatur bis zu 275° C. gut vertragen. Er wird als ausgezeichnet empfohlen zu Verdichtungen chemisch-technischer Apparate, in denen er der Einwirkung von Cl, HCl, S-Dämfen, SO^2, NO^5 u. s. w. ausgesetzt ist, ebenso seien Dämpfe von Alkohol, Aether, CS^2 u. s. w., sowie diese Körper im siedenden Zustande ohne Einfluss auf ihn. Auch eigne er sich vortrefflich zur Verdichtung von Dampfmaschinen, Dampfkesseln, Pumpen u. s. w., als Unterguss beim Fundamentiren von Maschinen und endlich auch für die Galvanoplastik, da er die zu copirende Oberfläche mit grösster Feinheit und Genauigkeit wiedergebe und sehr leicht leitend gemacht werden könne. (*Illustr. deutsche Gewerbezeitung. — Polytechn. Centralblatt. 1870. S. 719.*). *R.*

Nitroglycerin

explodirt nach Jouglet in einem Gefässe, welches Ozon enthält. Dynamit, Jodstickstoff, Chlorstickstoff und einige andere analoge Verbindungen verhalten sich ebenso. Gepulvertes pikrinsaures Kali zersetzt sich unter gleichen Umständen langsam. Selbst gewöhnliches Schiesspulver erleidet im Verlaufe von sechs Wochen eine beträchtliche Veränderung. (*Compt. rend. t. 70. p. 539. — Polytechn. Centralblatt. 1870. S. 719.*). *R.*

In der Fabrik von Mowbray werden täglich an 150 Liter Nitroglycerin producirt. Eine hölzerne Bütte, 3 Fuss hoch und 50 Fuss lang, in Hufeisenform, wird mit einer Kältemischung gefüllt, in welche man auf je 2 Fuss Entfernung irdene Gefässe von 4 Liter Inhalt so eintaucht, dass der

Hals nur einige Zoll hervorragt. Dahinein kommt eine Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure; das Glycerin wird tropfenweise aus einem darüber angebrachten Reservoir hinzugefügt. Zum Umrühren der Flüssigkeit dient ein Glasrohr, dessen nicht eingetauchtes Ende mittelst Quetschhahn mit einem mit comprimirter Luft gefüllten Gefässe verbunden ist. Sobald sich die beginnende Reaction durch die Entweichung rother Dämpfe zu erkennen giebt, lässt ein Arbeiter durch Oeffnung des Hahns Luft eintreten und rührt zugleich mit dem Rohr.

Das Mowbray'sche Fabrikat dehnt sich beim Gefrieren aus, das sonst im Handel befindliche Nitroglycerin zieht sich zusammen, was einem Gehalt an Untersalpetersäure zugeschrieben wird. (*Pharmaceut. Journ. and Transact. Novbr. 1869. Sec. Ser. Vol. XI. Nr. 10. p. 290.*). *Wp.*

Farbstoffausbeute aus den Steinkohlen.

50 Kilogrm. Theer liefern im Durchschnitt $1\frac{1}{2}$ Kilogrm. käufliches und 750 Grm. reines Benzol, aus welchem $1\frac{1}{2}$ Kilogrm. käufliches Nitrobenzol hergestellt werden. Diese $1\frac{1}{2}$ Kilogrm. Nitrobenzol geben 1 Kilogrm. 150 Grm. Rosanilin und dieses wieder c. 1 Kilogrm. 750 Grm. rohes Anilinroth, aus dem 550 Grm. reines Fuchsin gewonnen werden können. Da 50 Kilogrm. Steinkohlen im Durchschnitt $1\frac{1}{2}$ Kilogrm. Theer geben, so sind zur Darstellung von 500 Grm. reinem Fuchsin c. 1500 Kilogrm. Steinkohlen erforderlich. Die gesammten Gasfabriken Europa's consumiren jährlich c. 8000 Millionen Kilogrm. Steinkohlen, sodass daraus also c. 2,650,000 Kilogrm. Fuchsin gewonnen werden können. (*Aus der Natur. Nr. 6. 1870.*). *R.*

Ballo's Fabricationsweise des Naphtylamins.

Das mittelst Essigsäure und Feilspähnen durch Reduction aus dem Nitro-Naphtalin erhaltene Naphtylamin wird mit Kali- oder Natronlauge übersättigt und mittelst Wasserdämpfen überdestillirt, indem man durch die Masse einen kräftigen Wasserstrom treibt. Das Destillat bildet eine milchige Flüssigkeit, aus welcher sich das suspendirte Naphtylamin schon nach kurzer Zeit in dichten farblosen Krystallgruppen ausscheidet, die sich zunächst violett, später

aber noch dunkler färben. Der Vorzug, den diese einfache Methode bietet, besteht darin, dass man das Naphtylamin rein und frei erhält, während nach andern Verfahrungsweisen entweder Behufs der Reinigung das Naphtylamin erst an eine Säure gebunden und dann wieder mittelst Ammoniak aus dieser Verbindung geschieden werden muss, oder, wie dies bei der Roussin'schen Methode der Fall ist, das Naphtylamin mit Zinn und Salzsäure als Doppelsalz gewonnen wird, aus welchem zunächst durch HS das Zinn ausgefällt werden muss. Da das Naphtylamin bis zu einem gewissen Grade in Wasser löslich ist, so benutzt man die condensirten Wasserdämpfe von neuem zur Destillation, sowie zweckmässig auch das Reductionsgefäss als Destillationsgefäss zu verwenden ist. Durch dieses Verfahren Ballo's gewinnt man nunmehr das Naphtylamin auf ebenso vollkommene Weise wie das Anilin aus dem Nitrobenzol. (*Wieck's illustrirte Gewerbezeitung. Nr. 23. 1870.*). *R.*

Ueber die Patellarsäure.

C. H. Weigelt hat aus Parmelia scruposa (Patellaria scruposa Hoffm, Urceolaria scruposa Ach.) eine von den bisher bekannten Flechtensäuren völlig verschiedene Säure dargestellt. Sie ist in der Flechte im freien Zustande vorhanden und wurde mit Aether ausgezogen. An Gesammtausbeute wurden $2\frac{1}{2}$ bis 3 Proc. erhalten.

Der Name wurde des Wohlklangs wegen vom älteren Namen der Flechte abgeleitet.

Gereinigt stellt die Patellarsäure ein mikrokrystallinisches verfilztes Krystallaggregat dar von schneeweisser Farbe und schwachem Flechtengeruch. Sie schmeckt beim Kauen ziemlich intensiv bitter und reagirt auf Lackmuspapier sauer.

Die Elementaranalyse ergab die Formel: $C^{34}H^{20}O^{20}$. Die Patellarsäure ist so gut wie unlöslich in Wasser, Essigsäure und Salzsäure, leichtlöslich in Methyl-, Aethyl-, Amyl-Alkohol, Aethyläther und Chloroform.

Ihre wässrige und alkoholische Lösung wird an der Luft rasch gelb bis roth.

In wässrigem Ammoniak löst sich die Säure, je nach der Menge derselben, mit schön citronengelber bis olivengrüner Färbung. Unter Abspaltung von Orcin und Bildung von Orceïn wird die Flüssigkeit bald roth.

Digitized by Google

Durch kaltes Barytwasser wird die trockne Säure dunkelblau. Sie löst sich unter Abscheidung von kohlensaurem Baryt mit schön blauvioletter Farbe darin auf. Die Filtrate sind indess nicht blau oder violett, wohl aber stets mehr oder weniger gelb gefärbt. Salzsäure oder Essigsäure scheiden aus ihnen nunmehr eine von der Patellarsäure verschiedene β-Patellarsäure ab.

Der zuerst von Knop beobachtete blaue Körper ist ein intermediäres Product, welches der Bildung der β-Patellarsäure vorangeht.

Mit Salzen ungefärbter Metalloxyde in alkoholischer Lösung zusammengebracht, liefert die Patellarsäure ungefärbte Salze in Form amorpher Niederschläge, die sich jedoch an der Luft sehr schnell zersetzen. Die Alkalisalze sowie die Ammoniakverbindung sind in Wasser löslich, die übrigen Salze hierin unlöslich.

Durch Untersuchung zweier Ammoniakverbindungen wurde die oben angegebene Formel für die Säure zweifellos als richtig befunden. Es muss angenommen werden, dass die Säure 2 At. vertretbaren Wasserstoff besitzt, da für die Zusammensetzung der beiden Ammoniaksalze folgende Formeln sich ergaben:

$$1)\ C^{34}H^{19}(NH^4)O^{20}.\quad 2)\ C^{34}H^{18}(NH^4)^2O^{20}.$$

Frühere Untersuchungen über Flechten und deren Aschen constatiren, ausser den stets relativ hohen Kalkmengen (im Körper der Flechte grossentheils an Oxalsäure gebunden) das fast ausnahmslose Vorkommen der Thonerde in den Flechtenaschen. Sie weisen für Flechten die absolut höchsten Werthe an unorganischen Stoffen nach, namentlich für die Krustenflechten.

Vergleicht man den Aschengehalt verschiedener Pflanzen und Pflanzentheile, so erhält man folgende Scala:

Stark verholzte Organe	$^1/_{10}$	Proc.
Saftige Wurzeln und Früchte	$1^1/_2$—2	„
Auf Trockensubstanz dieser berechnet	7	„
Rinde und namentlich junge Blätter	10	„
Gramineen meist noch höher als	10	„
Schachtelhalm	25	„
Parmelia scruposa	61	„

Verf. fand bei zwei Aschenanalysen von letzterer Pflanze ebenfalls 54,3 und 62,1 Proc. Asche von folgender Zusammensetzung:

Digitized by Google

	Proc.	Trockensubstanz.
Sand, Kieselsäure und Unlösliches	49,105	57,126
Gesammter Schwefelgehalt als SO^3	0,892	0,994
Chlor	Spur	Spur
Phosphorsäure		0,247
Eisenoxyd	1,789	0,671
Thonerde		1,354
Kalk	2,203	1,519
Magnesia	0,140	0,093
Kali	0,171	0,152
	54,300	62,146.

Die grosse Differenz der ersten Position ist von den unvermeidlichen mechanischen Einschlüssen, die sich bei Flechten trotz der grössten Sorgfalt nicht ganz entfernen lassen, herzuleiten.

Für die Bestimmung von Schwefelsäure und Schwefel wurde rohe Flechte mit rauchender Salpetersäure wiederholt eingedampft und mit Salpeter und Soda bei gelinder Hitze in einer Silberschale weiss gebrannt. Um nun den Gehalt der Flechte an schwefelsauren Salzen, zum Vergleich mit ihrem Gesammtschwefelgehalt zu ermitteln, wurde eine Extraction der Flechte mit 3 procentiger Salpetersäure geprüft. Dabei stellte sich denn heraus, dass die Parmelia scruposa keine schwefelsauren Salze enthält, wenigstens ergab essigsaurer Baryt in obigem Auszuge keinen Niederschlag.

Der Schwefel muss also in einer andern Form, in einer andern Schwefelverbindung in der Flechte enthalten sein.

Dies kann aber nicht wohl eine andere als eine Proteïn-Verbindung sein. Da der Proteïn-Gehalt einer Pflanze durch den Stickstoffgehalt bemessen werden kann, so wurde der Stickstoff bestimmt, derselbe zu 1,13 Proc. der trocknen Flechte gefunden und hieraus ein Proteïn-Gehalt von 7,5 Proc. berechnet.

Aus diesem Proteïn-Gehalte erklärt sich vielleicht auch der Umstand, dass im hohen Norden in schlechten Jahren die Flechten selbst den Menschen als Nahrungsmittel dienen, denn wir finden im Reis z. B. denselben Proteïn-Gehalt, der freilich in Wintergerste und Buchweizen 9 Proc., im Winterweizen 13, in den Erbsen 22 und in den Linsen 23,8 Proc. beträgt.

Die Parmelia scruposa wurde ferner untersucht auf ihren Gehalt an Cellulose und Lichenin, wonach man sich ihre Zusammensetzung, die mit der der Cetraria islandica verglichen ist, folgendermassen denken kann.

Digitized by Google

	Parmelia scruposa. Proc.	Cetraria islandica. Proc.
Lichenin	3	70
Cellulose	9,5	16
Flechtensäure, Fett, Thallochlor	3	3
Oxalsäure, Zucker, Gummi, wässr. Extract	16	8
Proteïnsubstanz	7,5	3,2
Asche	54—60	1—1,9.

Der Wassergehalt der Flechte berechnet sich zu 5 bis 5,2 Proc. der lufttrocknen Substanz.

Es wurde endlich eine Elementaranalyse der Parmelia scruposa vorgenommen und im Vergleich mit den übrigen Phanerogamen und Cryptogamen ein wesentlich niedrigerer Kohlenstoffgehalt gefunden. Da die gefundenen Werthe mit den Resultaten der Analysen anderer Krustenflechten übereinstimmen, so kann man wohl annehmen, dass, soweit wenigstens unsere Erfahrungen reichen, die Krustenflechten sich eben durch niedrigen Kohlenstoffgehalt auszeichnen. (*Aus dem agriculturchemischen Laborat. d. Univers. Leipzig im Journ. f. pr. Ch. 1. Bd. 1869. S. 193—214.*). B. E.

Zersetzungsproducte des Legumins beim Kochen mit Schwefelsäure.

H. Ritthausen's Leguminsäure, das Zersetzungsproduct des Legumins und Conglutins, ist nach weiteren Untersuchungen desselben Verf. ein Gemisch von zwei homologen Aminsäuren, der

Asparaginsäure $= C^4H^7NO^4$ und der

Glutaminsäure $= C^5H^9NO^4$.

Bei Einwirkung von salpetriger Säure entstehen als Zersetzungsproducte dieser wieder zwei homologe Säuren: die Aepfelsäure und die Glutensäure.

Es ist wenig zweifelhaft, dass auch aus thierischen Proteïn-Stoffen beim Kochen mit Schwefelsäure Asparaginsäure entsteht. (*Journ. f. pr. Ch. 1869. I. Bd. S. 445—446.*).

B. E.

Digitized by Google

III. Botanik.

Ueber die Aloë

giebt Baillon im Dictionnaire encyclopédique des Sciences médicales t. III, 360 folgende Zusammenstellung:

Die Aloën bilden ein Genus monocotyledoner Pflanzen zur Familie der Liliaceen gehörig, charakterisirt durch regelmässige Zwitterblüthen und folgenden Bau: Das Perianthium ist aus 2 dreitheiligen Wirteln von Petalen zusammengesetzt, die zu einer Röhre und oft in veränderlicher Ausdehnung zu einem gamosepalen, mehr oder weniger tief getheilten Kelch verwachsen, zuweilen jedoch bis zur Basis völlig frei und nur mit ihren Rändern genähert oder verklebt sind. In der noch unvollständig entwickelten Blüthe liegen diese Kelchtheilchen dachziegelig übereinander (préfloraison imbriquée). Die männlichen Befruchtungsorgane (l'androcée) bestehen aus einer gleichen Anzahl von Staubgefässen, die ebenfalls 2 dreizählige Wirtel bilden und den Perigonblättern gegenüber gestellt sind.

Sie sind unter dem Fruchtknoten befestigt und bestehen aus je einem freien Faden und einer 2 fächerigen, nach Innen gewendeten Anthere, welche an den Rändern mittelst zweier Längsspalten aufspringt. Die weiblichen Befruchtungsorgane (le gynécée) sind gebildet aus einem oberständigen dreifächerigen Ovarium mit einem oft hohlen und prismatischen Griffel und wenig verbreiteter ungetheilter oder kaum dreigetheilter mit Wärzchen bedeckter Narbe.

In dem inneren Winkel jedes Ovariumfaches bemerkt man eine longitudinale in 2 vertikale Streifen getheilte Placenta und an jedem Streifen eine Reihe schräg herabsteigender Eichen, anatrop, mit der Mikropyle nach aussen und unten gerichtet.

Um den Nabel jedes Eichens bildet sich ausserdem eine Art Kapuze von arillärer Natur, welche zuletzt den jungen Samen ganz umschliesst. Die Frucht ist eine dreifächrige Kapsel, die in Fächern aufspringt. Die gewöhnlich zahlreichen

Digitized by Google

Samen, welche sie einschliesst, enthalten unter ihren mehrfachen, oft zusammengedrückten und an den Rändern wie geflügelten Tegumenten ein fleischiges Albumen, welches einen geradlinigen Embryo umgiebt.

Die Aloën sind Pflanzen heisser Länder und fast alle vom Cap der guten Hoffnung oder anderen Gegenden des tropischen Afrikas stammend, seltener in Asien und im südlichen Amerika wachsend. Einige derselben sind krautartig, aber die Mehrzahl hat dicke, holzige, oft kurze, durch zahlreiche Adventivwurzeln in der Erde gehaltene Stengel, bedeckt mit den abwechselnden Narben früherer Blätter. Die jüngsten Blätter sind dick, fleischig, dachziegelig gestellt, bald rinnenartig vertieft, bald zusammengedrückt, mehr oder weniger prismatisch, glatt oder mit kräftigen Stacheln versehen, grün oder gelb und weiss gefleckt. Die Blüthen sind end- oder achselständig in Aehren oder einfachen oder verzweigten Trauben vereinigt. Sie stehen einzeln in den Achseln abwechselnder Deckblätter oder zu einseitswendigen wenigblüthigen kleinen Trugdolden vereinigt.

Gewisse, in den Kulturen gesuchte Aloëarten, welche vorzüglich die in der Medicin nützlichen Producte liefern, haben grosse, lebhaft gefärbte, rothe, gelbe oder zweifarbige Blüthen. Haworth hat sie als die das ächte Genus Aloë bildenden Arten betrachtet. Die übrigen Arten sind von ihm u. a. Autoren zu anderen Genera gezählt worden, die wir nicht als solche anzuerkennen vermögen, die wir vielmehr nur als Sectionen des grossen Genus Aloë ansehen müssen. So kann die Röhre des Perianthium sehr lang und ihre Theilungen können erst in der Nähe des Gipfels unterscheidbar werden; dann hat man die Rhipidodendron Wildenow.

Wenn bei dem nemlichen Bau des Perianthium man aus der Kelchröhre heraustretende Staubgefässe beobachtet, so gehört die Pflanze der von Haworth Pachydendron genannten Gruppe an. Bei allen diesen Typen ist die Röhre des Perianthium geradlinig; wird sie hingegen gebogen, so ist dies nach Duval eine Gasteria. Bei einer sehr grossen Zahl andrer Species, die im Allgemeinen in der Medicin wenig nützen, sind die Blüthen klein. Es sind dies die Apicra von Haworth; wenn der Kelch jedoch, anstatt sich regelmässig zu öffnen, unregelmässig wird, indem er zwei ein wenig ungleiche Lippen bildet, nennt Duval diese Arten Haworthia. Ihre Kelchzipfel rollen sich beim Ver-

Digitized by Google

blühen nach Aussen; bei der, von Haworth Browiea genannten kleinen Gruppe rollen sich dieselben nicht auf.

Wenn man irgend einen Theil dieser Pflanzen abschneidet, hauptsächlich ein ausgewachsenes Blatt, so sieht man eine mehr oder weniger reichliche Menge Flüssigkeit austreten, je nachdem die Vegetation mehr oder weniger activ ist. Diese Flüssigkeit, im Allgemeinen fadenziehend und gelblich oder bräunlich gefärbt, ist ein Gemenge von zweierlei Säften; denn wenn man Sorge trägt nur das tieferliegende Gewebe des Blattes zu verletzen, so beobachtet man nur das Ausfliessen eines wässrigen und völlig farblosen Saftes. Die gefärbte Flüssigkeit, welche gleichzeitig ausserordentlich bitteren Geschmack besitzt, kommt sonach nur aus der Nachbarschaft der Oberfläche der Organe. Um sie an Ort und Stelle zu sehen, muss man das Blatt vom histologischen Gesichtspunkte aus studiren, was wir bei Aloë vulgaris nun thun wollen.

Das Blatt dieser Aloë hat zwei Epidermen, bedeckt mit einer ausserordentlich dicken Cuticula. Beide sind aus unregelmässig polyëdrischen Zellen gebildet, durchsetzt von Spaltöffnungen mit dicken Lippen und mit Chlorophyll erfüllt. Unter jeder Epidermis liegt eine Schicht von Rindenparenchym, so zu sagen, gebildet aus gedrängten Zellen, von beinahe gleicher Grösse und ebenfalls reichlich mit Chlorophyll versehen. Die Mitte der Dicke des Blattes ist auch aus Zellen gebildet, letztere aber sind im Ansehen von denen der oberflächlichen Partien sehr verschieden. Sie besitzen ungemeine Grösse, haben ausserordentlich dünne, durchsichtige Wandungen und lassen sich mit der grössten Leichtigkeit zerreissen. Ihr Inhalt ist ein wässriger, völlig farbloser Saft, welcher reichlich Salze gelöst enthält, die, sobald die Blätter einige Zeit abgeschnitten aufbewahrt werden, in Folge der Verdunstung dieser Flüssigkeiten in prächtigen, sehr regelmässigen polyëdrischen Krystallen anschiessen.

Unter diesen Zellen, wie unter den Rindenzellen befindet sich eine gewisse Anzahl, welche sich in Form von Cylindern mit sackartig abgerundeten Enden verlängern und mit zu Bündeln von schönen Raphiden vereinigten cylindrischen Stäbchen erfüllt sind.

Man kann sonach in diesen Blättern, ausser den beiden Epidermen drei Schichten von Zellgewebe unterscheiden, deren eine mittlere von den beiden oberflächlichen Schichten, zwischen denen sie liegt, wohl verschieden ist. Weiter bemerkt man, dass die Gefässbündel des Blattes sich in zwei Platten thei-

Digitized by Google

len, deren jede die tiefe Zellenschicht von einer der beiden Rindenzellenschichten trennt. In jeder Platte beobachtet man wenig Gefässe, unter denen einige Tracheen mit bandartigen platten vielfachen Spiralfäden vorkommen; neben ihnen parallele Reihen von Zellen, im longitudinalen Sinne Ende an Ende gestellt. Diese sind von zweierlei Art. Die einen sind mit einer braunen Masse erfüllt, die im Innern der Zelle fest wird, sobald das Blatt abgeschnitten worden ist; sie sind lang, cylindrisch oder prismatisch, von einander durch quere oder schräge Scheidewände getrennt. In ihrer Gesammtheit stellen sie sich wie ein dickes cylindrisches Gefäss dar. Um sie herum, sowohl nach Innen, als nach Aussen, finden sich andere kürzere Zellen, aber von ähnlichen Formen und ebenfalls Ende an Ende gereiht. Sie sind durch ihren Inhalt bemerkenswerth, welcher aus einer farblosen Flüssigkeit, und einem durchsichtigen gelben dicken kernförmigen Körper besteht, der wie ein Aleuronkorn constituirt ist, d. i. gebildet aus einer voluminösen kugligen Portion und einer kleineren, der ersteren angefügten und sie überragend, das sog. Albin in den Aleuronkörnern. Die Nachbarschaft dieser Zellen und derjenigen, in denen man die braune, bittere Substanz bemerkt, welche die festwerdende und arzneilich wirksame Aloë liefert, führt uns zu der Ansicht, dass diese Höhlungen und ihre kernförmigen Körper eine wesentliche Rolle bei der Bildung des bitteren Stoffes spielen.

Bei Anwendung der verschiedenen Methoden, die zur Extraction des Aloësaftes angewandt werden, erhält man sonach immer ein Gemenge von Saft und von festwerdender wirksamer farbiger Substanz. Bald werden die Blätter nur einfach abgeschnitten und geneigt in Gefässen oder Fässern übereinander geschichtet, wo dann die Flüssigkeiten, welche sie enthalten von freien Stücken ausfliessen; bald werden die abgeschnittenen Blätter in Stückchen zerhackt, die man dann zur Erlangung ihres Saftes zerdrückt. Oder endlich behandelt man sie mit Wasser, in welchem man sie einige Zeit maceriren lässt. Die auf eine dieser Weisen erhaltene Flüssigkeit muss durch langsame Verdampfung in feste Form gebracht werden.

Die in der Therapie benutzte Aloë wird von einer grossen Anzahl von Aloëarten geliefert. Aber etwa 3 bis 4 unter ihnen sind die Hauptquellen dieser Production, die anderen sind von untergeordneter Wichtigkeit.

1) Aloë vulgaris Lam. (A. perfoliata π vera L., A. barbadensis Mill.). Eine Pflanze mit dickem, holzigen,

kurzen und abgerundeten Stengel. Ihre Blätter sind ausserordentlich dick und fleischig, abwechselnd gestellt, leicht stengelumfassend. Am Grunde verbreitert entfernen sie sich vom Stengel; in dem Maasse als sie sich in eine lange stechende Spitze verschmälern, nehmen sie eine verticale Richtung an. Die Blattränder sind mit steifen kürzern beinahe horizontal abstehenden Stacheln besetzt. Der Saum ist unten convex, innen concav, glatt, bläulichgrün, weisslich mit bräunlichem Schein, in Folge der Färbung der inneren Schichten. Die zu Trauben vereinigten Blüthen treten in der Achsel eines Blattes auf. Die Blüthenaxen sind abgerundet, glatt, bläulichgrün ins Röthliche. Der mit Blüthen besetzte Theil erscheint cylindrich-kegelförmig. Jeder einzelne Blüthenstiel steht anfangs aufrecht, wird aber später hängend. Der Kelch besitzt eine gelbe mehr oder weniger bläulichgrüne Farbe an der Basis oder Spitze der Zipfel. Die Staubgefässe sind eingeschlossen.

Diese Art ist in Ostindien, im nördl. und östlichen Afrika heimisch, wurde aber in Amerika, hauptsächlich auf den Antillen eingeführt, wo sie nun sehr verbreitet ist.

Sie wird auch fast im ganzen Mittelmeergebiete von Europa cultivirt, hauptsächlich auf Malta, Sicilien, im mittäglichen Italien. Man theilt ihr die Production folgender Handelssorten zu: Barbados-Aloë; Aloë hepatica (?); Aloë socotrina falsa; A. Curaçao.

2) Aloë socotrina Lamk. (A. perfoliata L.; A. vera Mill.). Besitzt ebenfalls einen holzigen, abgerundeten, an seiner Unterseite mit den Narben der abgefallenen Blätter versehenen Stengel; er erreicht oft die Höhe von $^1/_3$ bis $^1/_2$ Meter und trägt wechselständige, aufsteigende, schwertförmige, stengelumfassende, an ihrer Spitze nach Innen gekrümmte Blätter, unterhalb convex, oberseits leicht concav oder beinahe flach, an den Rändern mit zahlreichen weisslichen kleinen Sägezähnen, schlicht, glatt und grün auf dem Reste der Oberfläche.

Der Blüthenstand ist einfach, eine nicht verästelte Traube mit einem nackten Schafte an seiner Basis und nach oben mit einer cylindrischen Gruppe rother Blüthen.

Die Basis des Kelchs ist scharlachroth, nach dem Gipfel hin erblassend und in gelblichgrün übergehend. Diese Pflanze wächst an den südlichen Ufern des rothen Meeres in den vom benachbarten indischen Meere bespülten Ländern, auf der Insel Socotora, von welcher sie ihren specifischen Namen hat. Producte derselben: Aloë de Socotora seu Socotrina;

Digitized by Google

A. Moka; A. noirâtre et fétide de Guibourt (?); A. lucida; A. hepatica electa.

Zu dieser Art ist als einfache Varietät zu rechnen: Aloë purpurascens Haworth, welche am Cap der guten Hoffnung wächst und auch in Amerika cultivirt wird.

3) Aloë spicata Thunberg (Flora capensis). Eine hohe, 1 bis $1\frac{1}{2}$ Meter erreichende Pflanze mit rundem, armdicken Stengel. Ihre Blätter sind sehr dick, am Grunde verbreitert und nach und nach sich in die Stachelspitze verschmälernd. Sie erreichen beinahe 1 Meter Länge und sind mit entfernt stehenden dornigen Zähnen versehen. Ihre Oberfläche ist sehr blass grün (glauque) oft mit einigen weisslichen Punkten gefleckt.

Ihre parenchymateuse Masse erscheint wie wässrig und beinahe farblos. Die äusseren Perigonzipfel sind dick, leicht concav, dicker als die inneren, welche oval, oben abgerundet sind und gewöhnlich drei grüne Längslinien auf ihrer Aussenseite zeigen. Die Staubfäden sind lang herausgestreckt und die Septaldrüsen (les glandes septales, Honigdrüsen) die sich im Ovarium finden, sondern reichlich einen rothen sehr süssen Saft aus. Diese Pflanze ist am Cap der guten Hoffnung heimisch, im Inneren der Länder. Von ihr kommen die Sorten: Aloë capensis; A. caballina capensis; A. hepatica capensis. („Succus Aloës hepaticus purus et optimus." Thunberg.) Die folgenden Arten sind weniger wichtig oder synonym.

4) Aloë abyssinica Lam. Eine einfache Varietät von A. vulgaris (1) mit derselben Blüthenbildung; Kunth machte daraus eine besondere Species. Ihre Blüthen sind grünlich-gelb. Pereira glaubt, dass sie vielleicht eine Portion der Aloë des Handels liefere.

5) A. africana Haworth u. Varietäten derselben, liefert nach Lyell einen Theil der Aloë, welche zu Swellenden und George im südlichen Afrika gesammelt wird (Pereira).

Nach Pappe ist ihr Product gut, aber schwächer als dasjenige von A. ferox.

6) A. arborescens Miller. Scheint eine kleine Menge der Capaloë zu liefern.

7) A. barbadensis Mill. Synonym mit A. vulgaris (1), in Westindien cultivirt.

8) A. caesia Salm-Dyck. Wird von Nees v. Esenbeck als eine wenig bittre Art erwähnt, welche ein nur spärliches Product liefern könne.

Digitized by Google

9) A. Commelini W. Liefert nach Christison einen Theil der Cap-Aloë.

10) A. ferox L. Thunb. Liefert nach Christison für sich oder in den Varietäten, welche durch Kreuzung mit A. africana (5) und A. spicata (3) erhalten werden, Cap-Aloë. Nach Angaben von Schomburgk wird sie auch auf Barbados cultivirt. Pappe (Flor. cap. med. Prodr.) glaubt, dass sie die beste Capaloë liefere.

11) A. ferrea D. C. Von Nees v. Esenbeck als eine Art, reich an bitterem und harzigen Saft erwähnt; man weiss nicht, ob sie wirklich Aloë für den Handel liefert.

12) A. frutescens Salm-Dyck. Eine Art mit spärlichem aber bitteren Saft, nach N. v. E. und Pereira.

13) A. glauca Mill. Von N. v. E. als eine nur schwach bittre aber farbstoffreiche Art erwähnt; nach ihm ein Beweis, dass Bitterstoff und Farbstoff der Aloë verschiedene Principien seien.

14) A. humilis Lamk. Eine der Arten, in welchen die bittre harzige Substanz sehr reichlich vorkommt (N. v. E. und Pereira).

15) A. indica Royle. Eine Art, welche Roxburgh wahrscheinlich in seine A. perfoliata mit einbegriffen hat. Sie liefert, wenigstens theilweise die Aloë indica der Officinen.

16) A. linguaeformis L.-Thunb. Vulgair: Katzenzunge, Ochsenzunge. Scheint eine Portion der Capaloë zu liefern, ja, nach Thunberg die reinste und beste Sorte.

17) A. littoralis Kon. Ohne Zweifel nur eine Varietät von A. perfoliata.

18) A. mitraeformis W. Es ist unbekannt, ob diese Art eine Portion der Capaloë liefert, aber die von ihm cultivirten Exemplare fand Baillon reicher an braunem und bitteren Saft als alle übrigen Arten.

19) A. nobilis Haworth ist eine Form von A. mitraeformis.

20) A. officinalis Forskhal. Ohne Zweifel eine Form von A. vulgaris (1). Forskhal berichtet, dass der Saft dieser Art denselben Geruch besitze, wie die A. socotrina des Handels und dass ihre Blüthen roth seien.

21) A. paniculata Jacq. Eine an bitterer harziger Substanz arme Art (N. v. E. und Pereira).

22) A. perfoliata L.-Roxb. Liefert nach Thunberg (Diss. bot. de Aloë 10, 1785) eine grosse Partie der Capaloë.

Digitized by Google

23) A. plicatilis Mill. Wird von N. v. Esenbeck als eine der Arten angezeigt, welche officin. Aloë liefere, die aber einen nur wenig bitteren Geschmack besitze.

Pappe vergleicht die von ihr stammende Aloë mit derjenigen von Barbados.

24) A. rubescens D. C. Eine der A. officinalis (20) sehr nahestehende, wo nicht damit identische Art, welche eine Partie der Aloë socotrina der Officinen liefert und nach Pereira vielleicht diejenige aus dem nördlichen Indien.

25) A. sinuata W. liefert ein Partie der Aloë barbadensis und Aloë der Antillen.

26) A. subferox Spreng. eine Art mit reichlichem bitteren Saft, nach N. v. E.

27) A. supralaevis Haworth, ist eine Form von A. mitraeformis. — Aloés Pitte ist dasselbe, was Agave.

Aloëholz stammt von einer dicotyledonen Pflanze, völlig verschieden von den wahren Aloëarten.

(Baillon; Journ. d. pharm. et d. chim. 4. sér. tom. 5. p. 406—413.). *H. L.*

C. Literatur und Kritik.

Antwort auf die Kritiken über Dr. J. R. Strohecker's „Repetitorium der Botanik (I. Thl. allgemeine Botanik und II. Thl. systematisch-medicinische Botanik") und „Systematische Anleitung zu botanischen Excursionen in Mitteleuropa." (Siehe Archiv der Pharmacie: Januar u. Febr. 1869 u. Decbr. 1869.).

Wie wehe es thut, ein gut gemeintes Streben unbelohnt zu sehen, habe ich schon manchesmal empfunden, jedoch was es heisst, für ein erworbenes, wenn auch kleines Verdienst, beschimpft und bescholten zu werden, ist mir bis auf die jüngste gegen mich gerichtete Kritik des Archivs der Pharmacie unbekannt geblieben.

Es sind zwei Schriften, das Repetitorium und die Anleitung zum Botanisiren, welche von einem Kritiker, mit H. unterschrieben,*) hier mehr, da weniger heruntergesetzt worden; die Anleitung zum Botanisiren überhäuft er mit entsetzlicher Schmähung. — Diese Recensionsstücke sind mir nach ihrem Erscheinen nicht alsbald bekannt geworden; ein College hat mich zu meinem Schrecken erst kürzlich auf die jüngste Ausgeburt des Kritikers aufmerksam gemacht.

Das Repetitorium der Botanik, von welchem der Kritiker zuerst den II. und nachher der I. Theil seinem Messer unterwirft, soll, nach seiner Meinung, mehr auf der Höhe der Wissenschaft stehen. Es geht hieraus hervor, dass Kritiker die Vorrede nicht gelesen hat und meinen Grundsatz nicht kennt, dass man den Pharmaceuten die Wis-

*) Der Kritiker ist mein werther Freund und College, Prof. Dr. Ernst Hallier in Jena. *H. L.*

senschaft nach einem 10—15 Jahre alten Standpunkte lehren soll, weil die wissenschaftliche Pharmacie zu allen Zeiten weit hinter den Naturwissenschaften zurückgeblieben ist. Nur durch diese Rücksicht kann man den gewöhnlichen Pharmaceuten etwas lernen. *)

Manche Erklärungen entsprechen nicht der persönlichen Ansicht des Kritikers, welcher in dem Eingange seiner Kritik äussert, dass ich nicht nach meinen eigenen praktischen Anschauungen geschrieben habe.

Auf das Allgemeine des Buches, welches namentlich in dem Systematischen der Antwort auf eine gestellte Prüfungsfrage besteht, nimmt die Kritik keine Rücksicht, obgleich das Buch nur geschrieben ist, um dem oft hilflos im Examen sitzenden, sachlich genügend unterrichteten, Pharmaceuten und Mediciner eine Weise der Antwort auf Prüfungsfragen zu geben; desshalb bin ich weit entfernt gewesen, durch Berreicherung des schon im Ueberflusse vorhandenen Materials gründlicher Lehrbücher mich verdient zu machen.

Bezüglich des zweiten systematisch-medicinischen Theiles meines Repetitoriums der Botanik, welchen ich selbst höher schätze als den ersten (Kritiker lobt nemlich den ersten Theil etwas) ist die Kritik über den Kreis ihrer Competenz hinaus gegangen, da sie die absichtlich sehr kurz gegebene Rubrik der Pharmakologie ihrer Kürze wegen befehdet. — Auch von diesem Theile des Buches ist von der Kritik das „Wesentlichste," nemlich das „Systematische" nicht mit einem Worte genannt. Der Student soll mit Strenge angewiesen werden, die Wissenschaft systematisch zu betreiben und bei Beantwortung einer Prüfungsfrage zunächst das System der Antwort im Auge haben, was in den meisten Fällen nicht gehörig geschieht, weil eben die Studenten an System oft gar nicht gewöhnt werden.

Gefallen nun dem Kritiker meine Beschreibungen nicht, so mag er andere empfehlen; mir gefallen die andern Beschreibungsweisen nicht und desshalb habe ich meine eigenen gebildet, bei welchen — wie mir der Verleger mittheilt — das Repetitorium sehr gerne gekauft wird.

Warum behelligt mich der Kritiker bezüglich der Wittstein'schen Etymologien? Wittstein hat mir speciell erlaubt, seine Etymologien für meine Anleitungen anzuwenden, aber nicht auf meine Verantwortung. Warum wendet sich der Kritiker nicht an Wittstein selbst? —

Wird endlich Anstoss genommen an Einzelheiten, so schadet dies meinem Repetitorium nichts, denn eine gründliche Kritik, kann über gewisse Momente niemals hinausgehen, ohne Anstand zu äussern, *) jedoch grobe Irrthümer kenne ich in meinem Buche nicht.

Es war meine Absicht durch mein Repetitorium der Botanik nicht ein gewöhnliches zum Einpauken dienendes Vademecum, sondern eine Methodik zum Beantworten botanischer Fragen zu geben und dadurch der Hilflosigkeit Vieler bezüglich der systematischen Anlegung eines Aufsatzes zu Hilfe zu kommen. Der Kritiker gedenkt dessen nicht, ebensowenig wie des Umstandes, dass von mir nur zwei „botanische," aber nicht Anleitungen aus allen möglichen Wissenschaften erschienen sind.

Auf die Kritik der zweiten Schrift endlich „Anleitung zu botanischen Excursionen in Mitteleuropa" zu antworten, ist mir eine so empfindliche, eine so mit Abscheu und Entsetzen mich erfüllende Aufgabe, dass ich wirklich kaum weiss, was thun, um gegen diese „Beschimpfung" Revange zu nehmen. Niemals habe ich für möglich gehalten, dass das ehrwürdige Archiv der Pharmacie ein erworbenes, wenn auch kleines, Verdienst auf eine solche Weise könne herabwürdigen lassen.

---

*) ? die Red.

Digitized by Google

Nicht meines Beschimpfers wegen, denn des Kritikers schäme ich mich gar viel mehr, als meiner Druckfehler — sondern der Oeffentlichkeit wegen will ich die gar bescheidene Existenz meiner Anleitung zum Botanisiren rechtfertigen, deren Titel, wie der scharfsichtige Kritiker sagt, ihren Käufer betrügt. Die Kritik versteigt sich sogar dazu zu äussern, dass das Buch nicht an- sondern irreleite. Sehen wir was daran ist!

Gleich die erste Seite des Buches enthält eine Ueberschrift, welche eine bestimmte botanische Excursion vorschreibt, also zu dieser anleitet, und ist das ganze Buch in Abschnitte gebracht, von welchen jeder — ohne Ausnahme — die Vorschrift einer Excursion als Ueberschrift trägt. Wer hierin die Anleitung zum Botanisiren nicht erkennt ist blind.

Die Beschreibungen dürfen nach der von mir geschaffenen Methode des Botanisirens in einer Anleitung hierzu nicht fehlen; sie gehören vielmehr dazu, weil ohne das wissenschaftliche Studium der Pflanzen das Botanisiren jenes todte mechanische Kräutersammlen ist, welches von den Kräutermännern (Botanikern) des Mittelalters herrührt. Was die Kritik an den Beschreibungen auszusetzen hat, kümmert mich kaum, da ich es, wie oben schon gesagt, derselben anheimstelle andere zu empfehlen. Meine Beschreibungen bedürfen der Empfehlung nicht, denn davon hat mich mein Verleger genügend überzeugt.

Meine Anleitung zum Botanisiren habe ich dem lieben Schüler gewidmet, welcher die gewöhnlichen Pflanzen — denn nur diese sind beschrieben — nach vorheriger Instruction durch den Lehrer und im nöthigen Falle unter Begleitung desselben, an den angegebenen Standorten sammeln und zu Hause mit den Beschreibungen so lange vergleichen soll, bis er ohne Anwendung des Buches im Stande ist, die Beschreibungen nach den lebenden Pflanzen zu geben, welches letztere schliesslich in der Schule zu geschehen has. Hierdurch wird dem Lehrer der Botanik (Naturgeschichte) und den übrigen Lehrern (also der Schule überhaupt) viele Zeit erspart, welche durch das lästige Anstellen botanischer Excursionen in corpore verloren geht. Meine Anleitung zum Botanisiren ist also auch eine Anleitung zur praktischen Uebung in der Morphologie, welche dem Schüler im Allgemeinen schon vorgetragen ist, ehe er beginnt zu botanisiren. Der eigentlich systematisch-botanische Unterricht ist besondere Sache und nach jener Methode des Botanisirens um Vieles verständlicher für den Schüler, als nach den bisher üblichen Methoden.

Die Einrichtung meiner Anleitung, die in derselben beschriebenen Pflanzen nach den Blüthenzeiten zu gruppiren, ist für die Schule nur heilsam, und kann auch dem Pharmaceuten dienen; denn hiernach lassen sich viele Pflanzen in kurzer Zeit kennen lernen, aber nach einer Flora viel schwieriger. Nach einer solchen zu botanisiren ist nicht „systematisch botanisirt,“ denn das Systematische liegt dabei nicht im Botanisiren selbst, sondern in der Eintheilung der Pflanzen nach dem einen oder anderen Pflanzensysteme, dessen Studium eine Sache für sich ist. Dr. *Strohecker*.

Ich bringe diese Erwiderung auf die Kritiken meines Collegen Hallier unverändert zum Abdruck und überlasse es den Lesern durch Einsicht der Strohecker'schen Werke sich ein eigenes Urtheil zu bilden, inwiefern denselben Gerechtigkeit wiederfahren sei oder nicht. Gegen den Grundsatz möchte ich aber protestiren, dass man den Pharmaceuten die Wissenschaft nach einem 10—15 Jahr alten Standpunkt lehren solle, weil die wissenschaftl. Pharmacie zu allen Zeiten weit hinter der Naturwissenschaft zurückgeblieben sei. *H. L.*

Halle, Buchdruckerei des Waisenhauses.

Digitized by Google

ARCHIV DER PHARMACIE.

CXCIV. Bandes zweites Heft.

A. Originalmittheilungen.

I. Chemie und Pharmacie.

Ueber einige Reactionen des Wasserglases;

von F. A. Flückiger.

(Besonderer Abdruck aus Buchner's „N. Repertorium für Pharmacie" Bd. XIX, S. 257, v. Herrn Verf. eingesandt. *Die Red.*)

Herr Professor A. Vogel hat unlängst*) hervorgehoben, dass bei der Mischung concentrirter Lösungen von Kaliumsilicat und Kaliumborat, welche überschüssiges Aetzkali enthalten, Kieselsäure abgeschieden wird. Es ist in der That bemerkenswerth, dass der Austritt der Kieselsäure durch die Borsäure herbeigeführt wird, obwohl freies Alkali stark vorwaltet.

Ich erlaube mir jedoch, einige Beobachtungen vorzuführen, welche geeignet sind, zur Erklärung dieser sonderbaren Reaction einigermassen beizutragen, und jedenfalls zeigen, dass sie keineswegs allein dasteht. Zunächst erinnere ich, dass schon Fuchs, sowie Persoz**) die Wasserglaslösungen vermittelst der Chlorüre, Carbonate und Acetate der Alkalimetalle zersetzbar gefunden haben. Weiterhin ermittelte Graham, dass die reine Kieselsäure aus ihrer auf dialytischem Wege dargestellten wässerigen Auflösung durch alkalische Carbonate, durch Leim und sogar durch Kohlen

*) Neues Repertorium für Pharmacie XVIII (1869), 613.

**) Gmelin's Chemie. 5. Auflage II. 338.

Digitized by Google

säure gefällt werde.*) Die Thatsache, dass kohlensaures Ammoniak aus concentrirter Silicatlösung Kieselsäure abzuscheiden vermag, ist bekanntlich praktisch verwerthet worden, um die Pottasche von Kieselsäure zu befreien, wie z. B. Rieckher empfohlen hat.**) Aus Auflösungen des Kaliumcarbonates, welche mit Kieselsäure verunreinigt sind, tritt bekanntlich nach einiger Zeit die Kieselsäure aus, was im Einklange mit den folgenden Beobachtungen steht.

Dass concentrirte Natriumsilicatlösung (Natronwasserglas) sogar schon beim Eindampfen Kieselsäure fallen lässt, hat Scheurer-Kestner***) nachgewiesen. Nach demselben findet diese Ausscheidung statt, bis 66 pC. Kieselsäure, d. h. vermuthlich wohl das Salz NaO, 2 Si O^2†), in der Flüssigkeit enthalten sind.

Die Beobachtungen von Ordway, welche ich jedoch nur im Auszuge††) kenne, bestätigen, dass Wasserglaslösungen besonders durch neutrale Chlorüre und Acetate der Alkalimetalle gefällt werden, und zwar um so reichlicher, je concentrirter die Silicatlösungen und je ärmer an überschüssigem Alkali sie sind. Ordway zeigte, dass die Niederschläge aus Kieselsäure, Alkali und Wasser bestehen; wir dürfen wohl einfach sagen, das austretende Kieselsäurehydrat reisse, wie nicht anders zu erwarten, bald mehr bald weniger der Basen in loser Verbindung mit nieder. Ordway deutete auch schon einen von Vogel†††) wieder hervorgehobenen Punkt an, dass nemlich die Ausscheidung der Kieselsäure unter den erwähnten Umständen mitunter durch die Wärme begünstigt werde.

*) Ann. der Chemie CXXI (1862), 38.

**) Neues Jahrbuch der Pharmacie CVIII (1862), 67. Dieselbe Methode ist schon früher von H. Wurtz angegeben worden. S. n. Repert. f. Pharm. I (1852), 479.

***) Will, Jahresbericht der Chemie 1863. 748.

†) O = 8.

††) Will's Jahresb. 1863. 749.

†††) L. c. 612.

Digitized by Google

Mehrfache Versuche berechtigen mich nun zu dem ganz allgemeinen Satze, dass die in Wasser am reichlichsten löslichen Salze des Kalium, Natrium, Lithium und Ammonium überhaupt das Vermögen besitzen, aus concentrirter Wasserglaslösung Kieselsäure abzuscheiden.

Ich begnüge mich, die folgenden Salze als solche zu nennen, denen in kalt gesättigter wässeriger Lösung diese Eigenschaft zukommt; nemlich von den Ammoniumsalzen: dem Chlorür, Bromür, Sulfür, Phosphat, Molybdat, Nitrat, Acetat. Aus der Zahl der Natriumsalze: dem Chlorür, Nitrat, Nitrit, Arseniat. Ferner unter den Kaliumverbindungen: dem Jodür, Sulfür, Rhodanür, Tartrat, Acetat. Von Lithiumsalzen endlich habe ich geprüft: das Nitrat, Sulfat und Acetat.

Dieses Verzeichniss würde noch sehr stark vermehrt werden können, genügt aber völlig, um festzustellen, dass das Wasserglas in concentrirter Auflösung neben so leicht löslichen Salzen nicht bestehen kann.

Im einzelnen zeigen die genannten Salze in dieser Hinsicht manche Eigenthümlichkeiten. Während die meisten bei geringer Verdünnung rasch die Fähigkeit verlieren, Kieselsäure zu verdrängen, behalten mehre Ammoniumsalze dieselbe besonders lange. Mischt man z. B. eine Auflösung des Natronwasserglases von 1,392 spec. Gewichte mit 29 Theilen Wasser und setzt einige Tropfen Salmiaklösung (1 in 8 Wasser) zu, so erfolgt bei gelindem Erwärmen eine Abscheidung von Kieselsäure, obwohl hier kaum noch 2 pC. Silicat in Lösung vorhanden sind. Bei einem Gehalte von $^1/_2$ pC. Silicat bewirkt Chlorammonium nach einiger Zeit kaum noch eine schwache Trübung, während sowohl Rhodankalium, als auch Ammoniumnitratlösung sogleich Kieselsäure ausfällen. Weit weniger empfindlich sind die Chlorhydrate des Methylamins und Aethylamins.

Kalt gesättigte Auflösungen von Bromkalium oder Chlorkalium zersetzen bei Mitteltemperatur die erwähnte Wasserglaslösung nicht, wohl aber vermögen sie es in der Wärme.

Digitized by Google

Natriumsulfat wirkt auch in der Wärme nicht, wenn kaltes Wasser mit dem krystallisirten Salze (Glaubersalze) gesättigt wurde; löst man aber Glaubersalz in so wenig heissem Wasser, dass 1 Theil wasserfreies Sulfat auf 2 Theile Wasser kommt, so wird nunmehr die auf gleiche Temperatur gebrachte Silicatlösung durch das Natriumsulfat gefällt. — Kalium-Natriumtartrat, Kaliumnitrat, gelbes und rothes Blutlaugensalz sind schon zu spärlich löslich, um das Wasserglas zersetzen zu können, wenigstens bei Anwendung von Natriumsilicat von angegebener Concentration.

Ganz ausserordentlich merkwürdig ist das Verhalten des Natriumnitrates zu der von mir geprüften Wasserglaslösung. Bei dem spec. Gewichte von 1,392 hinterliess dieselbe nach dem Abdampfen und Glühen 62,8 pC. Rückstand, welcher ausser Silicat auch geringe Mengen von Chlornatrium und Natriumsulfat enthielt, da ich mich zu meinen Versuchen zunächst des käuflichen Wasserglases bediente. Von überschüssigem Alkali enthält diese Lösung so wenig, dass der erste Tropfen Weingeist oder irgend eine Säurelösung schon eine Fällung giebt. Versetzt man nun dieses Wasserglas mit einer Auflösung von Natronsalpeter in 1 Theil Wasser, so wird sogleich Kieselsäure ausgeschieden. Wendet man aber Natriumnitrat in 2 Theilen Wasser an und mischt gleiche Theile dieser Auflösung mit dem Wasserglase, so entsteht kein Niederschlag mehr. So wie man hingegen das Gemisch auf nur 54° C. erwärmt, scheidet sich die Kieselsäure gallertartig ab und das Gemenge erstarrt fast ganz. Wird der Versuch in einem Kölbchen vorgenommen und dasselbe alsdann plötzlich wieder auf gewöhnliche Temperatur gebracht oder gar auf 0° abgekühlt, so löst sich die ausgeschiedene Gallerte eben so rasch wieder auf. Dieser Versuch kann beliebig oft wiederholt werden und empfiehlt sich in hohem Grade als Vorlesungsversuch, indem dergleichen Fälle von geringerer Löslichkeit in der Wärme nicht allzu zahlreich sind. Ausser dem Calciumtartrat, gelöst in Kalilauge, ist mir in der That kein Beispiel bekannt, welches die fragliche Erscheinung so augenfällig darböte.

Die Wiederauflösung der durch Natriumnitrat ausgeschiedenen Kieselsäure findet langsamer statt, wenn die Menge jenes Salzes vermehrt wird und gar nicht mehr, wenn man 2 Theile oder mehr der Natronsalpeterlösung zu 1 Theil Wasserglas mischt. Ebenso erleidet die Wiederauflösung der Kieselsäure, selbst bei gleichen Mengen der Salpeter- und der Wasserglaslösung, eine Verzögerung, wenn das Gemisch in geschlossenem Gefässe während einiger Tage bei 80° erhalten wird. Die Kieselsäure geht unter solchen Umständen mehr und mehr glasartig zusammen und wird entlich unlöslich.

Die Wirkung des Natriumnitrates erreicht übrigens bald ihre Grenzen. Nimmt man von dessen Lösung (immer 1 in 2 Wasser) nur 1 Theil auf 2 bis 3 Theile Wasserglaslösung, so erfolgt erst bei 100° eine spärliche Fällung, bei grösserer Verdünnung gar nicht mehr.

Wenn unter den oben angegebenen Bedingungen die Kieselsäure, ihre Hydrate, oder auch ihre übersauren Kalium- und Natriumsalze sich in der Wärme viel weniger löslich zeigen, so darf dieser Satz doch nicht verallgemeinert werden. Er passt sehr wohl noch z. B. auf Bromkalium, während die meisten der oben aufgezählten Salze keine so beträchtlichen Unterschiede wahrnehmen lassen, wenn sie in concentrirter Lösung mit Wasserglas erwärmt werden.

Ueberraschende Verhältnisse bietet hingegen das Ammoniak dar. Nirgends finde ich erwähnt, dass kaustisches Ammoniak in der Kälte Kieselerde aus Wasserglaslösung abzuscheiden vermag und doch bewirkt dasselbe bei einem spec. Gewichte von 0,921 in der Wasserglaslösung von 1,392 spec. Gewicht einen reichlichen Niederschlag von gallertartiger Kieselerde. Verschliesst man das Kölbchen und erwärmt, so löst sich dieselbe alsbald wieder auf. Wir haben in diesem Falle das Gegentheil des bei Anwendung von Salzen beobachteten Verhaltens. In Ammoniak löst sich die Kieselerde leichter in der Wärme als in der Kälte. Allein auch hier kommt alles auf die Mischungsverhältnisse an. In 10 Theilen der Silicatlösung bewirkt 1 Theil Ammoniak keine Veränderung, erhöht

Digitized by Google

man aber den Alkalizusatz auf 2 Theile, so fällt der grösste Theil der Kieselerde nieder. Wird das Gemisch in geschlossener Flasche auf 90° C. erwärmt, so tritt die Wiederauflösung bald ein; nach dem Erkalten bildet sich die Kieselgallerte wieder.

Mischt man 6 bis 8 Theilen Wasserglas 1 Theil Ammoniak (beide Lösungen immer von der angegebenen Concentration) in geschlossener Flasche zu, so erhält man bei ungefähr 30° C. eine ganz klare Flüssigkeit, welche sich bei Mitteltemperatur aber sehr bald in zwei Schichten von nahezu gleichem Volum trennt. Nach einigem Stehen, besonders in der Kälte klären sich beide Schichten vollkommen.

Die Wasserglaslösung, deren ich mich zu diesen Versuchen bediente, war wie gewöhnlich von einer schwach gelblichen Färbung, welche nun bei der Behandlung mit Ammoniak vollständig in die obere Schicht übergegangen war. Diese letztere besass nur ein specifisches Gewicht von 1,064 und hinterliess beim Eindampfen nicht mehr als 9 bis 10 pC. Glührückstand. Als derselbe mit verdünnter Salpetersäure wiederholt ausgezogen wurde, fanden sich Salzsäure und Schwefelsäure reichlich im Filtrat.

Im auffallendsten Gegensatze zu der leichtern dünnflüssigen gelben Schicht zeigte sich die untere syrupdick, vollständig farblos und lieferte 38 bis 45 pCt. geglühten Rückstandes, worin merkwürdiger Weise Chlorüre und Sulfate entweder nicht mehr vorhanden oder doch sehr verringert waren. Während die leichte Flüssigkeit das Ammoniak beim Erwärmen sehr bald abgab, wurde das letztere von der schweren Flüssigkeit hartnäckig zurückgehalten. Wir haben hier offenbar neben Natriumsilicat auch das Ammoniumsalz vor uns, dessen Existenz bekanntlich durch Pribram*) dargethan worden ist. Derselbe hat direct die Verbindung $NH^4O, 6SiO^2$ erhalten.

*) Wittstein, Vierteljahresschrift für praktische Pharmacie XV (1867), 39.

Digitized by Google

Lässt man die syrupdicke Flüssigkeit eintrocknen, so bleibt das reinste farblose Glas zurück, welches mit Kalilauge gekocht Ammoniak entwickelt.

Auch das Propylamin besitzt die Fähigkeit, das Wasserglas zu zersetzen; dem Coniin und Nicotin geht diese Eigenschaft ab.

Dass ein Tropfen Brom, eine Blase Chlorgas sofort Kieselsäure aus der Wasserglaslösung ausscheiden, selbst wenn die betreffenden Wasserstoffsäuren sorgfältig ausgeschlossen werden, befremdet nicht; das Jod jedoch vermag diese Zersetzung nicht herbeizuführen. Aber im höchsten Grade kommt diese Fähigkeit wieder dem Kreosot aus Buchenholz und dem Phenol (der Carbolsäure) zu. Mischt man z. B. gleiche Theile des letztern mit Glycerin*) und Wasser, so bewirkt jeder Tropfen dieser Lösung eine Fällung von Kieselsäure. Da indessen Säuren sowohl als Alkohol diese Eigenschaft besitzen, so mag man sie an „Carbolsäure oder Phenylalkohol" begreiflich finden. Auch reines Chloralhydrat, welches Silberlösung und Lackmuspapier ganz unverändert lässt, ist im Stande, in concentrirter wässeriger Lösung das Natriumsilicat sofort zu zersetzen. Wird letzteres so weit verdünnt, dass es nur noch 6 bis 10 pC. enthält, so verwandelt sich nach kurzem das ganze Gemisch in eine durchsichtige, nur schwach opalisirende Gallerte. Sicherlich spielt das durch Zersetzung des Chlorals entstehende Ameisensäuresalz hierbei eine Rolle; das Chloroform ist ja mit Wasser oder Wasserglas nicht mischbar und fällt das letztere daher nicht.

Verdünnte Hühnereiweisslösung so gut wie Leimlösung schlagen ebenfalls Kieselsäure nieder —; vielleicht würde es sich lohnen zu untersuchen, ob nicht mit Hülfe von Wasserglas statt mit Tannin gegerbt werden könnte. — Das Emulsin der Mandeln hingegen scheidet keine Kieselsäure ab.

---

*) In Glycerin löst sich krystallisirtes Phenol auffallend leicht, reichlicher als in Wasser.

Digitized by Google

Es ist längst bekannt, dass arabisches Gummi gleichfalls die Zersetzung der Wasserglaslösung herbeiführt, während manche andere Schleim- oder Gummiarten sich damit klar mischen. Letzteres gilt z. B. vom Schleime des Gummigutt, sowie von demjenigen des weissen Senfsamens. In Betreff des arabischen Gummis mag aber erinnert werden, dass es sauer reagirt; neutralisirt man es, so verhält es sich jedoch zu Wasserglas immer noch gleich. Ich habe mich überzeugt, dass der Niederschlag, welcher durch Gummilösung in Wasserglas hervorgerufen wird, kein Gummi enthält, sondern nach dem Auswaschen wesentlich aus Kieselsäure besteht. Seine Bildung aber ist bedingt durch den Salzgehalt des Gummis, wie der folgende Versuch beweist. Ich gab 4 Theile Gummilösung (1 Gummi, 2 Wasser) mit 1 Theil verdünnter Salzsäure von ungefähr 1,06 spec. Gewicht auf den Dialysator. Nachdem das destillirte Wasser im äussern Gefässe so lange erneuert worden war, bis es sich ganz frei von Calcium und beinahe frei von Salzsäure erwies, enthielt auch die Gummilösung auf dem Diaphragma keine Spur von Calcium mehr und reagirte kaum noch wahrnehmbar auf Silbersalze. Nach genauer Neutralisation mit Ammoniak gab nunmehr diese Gummilösung in Wasserglas keine Fällung mehr, auch nicht als ich den Schleim eintrocknete und 1 Theil des so erhaltenen Gummis nun wieder in 2 Theilen Wasser auflöste.

Da wie oben gezeigt eine Menge wasserbegieriger Alkalimetallsalze die Wasserglaslösung zersetzen, so prüfte ich auch einige andere sehr leicht lösliche Substanzen in dieser Richtung. Zucker, Dextrin, Glycerin, Harnstoff z. B. vermögen jedoch selbst in der Wärme und in concentrirter Lösung keine Kieselsäure abzuscheiden; salpetersaurer Harnstoff, den man zuvor schwach alkalisch macht, bewirkt keine Ausscheidung, auch nicht beim Erwärmen. Wässeriger Seifenlösung wird umgekehrt durch Wasserglas die Seife entzogen, so gut wie durch Kochsalz. Saponin aus *Quillaja Saponaria* ist ohne Wirkung auf Wasserglas. Dass Rohrzucker-Melasse die Wasserglaslösung zersetzt, dürfte wohl mit dem Gehalte der

Digitized by Google

erstern an Salzen zusammenhängen. Lösungen von Convolvulin, Jalapin oder Colophonium in Kali mischen sich klar mit Wasserglas.

Die obigen Versuche sind, wie ich ausdrücklich hervorheben muss, mit käuflichem Natronwasserglas von der bezeichneten Concentration angestellt worden. Kaum ist es nöthig zu erwähnen, dass die Resultate zum Theil ganz anders ausfallen, wenn eine andere Wasserglaslösung herbeigezogen wird. Enthält eine solche z. B. auch nur einen geringen Ueberschuss an Alkali, so muss dadurch die Ausscheidung der Kieselsäure nothwendig in geringerem Masse stattfinden oder verhindert werden. Eine beträchtliche Verunreinigung des Silicates mit Chlorür oder Sulfat hingegen wird umgekehrt den Austritt der Kieselsäure, sei es in Form von Hydrat, sei es als Salz mit Ueberschuss von Kieselsäure, begünstigen müssen.

Verwickeltere Verhältnisse müssen begreiflich eintreten, wenn man Natronwasserglas mit Kaliumsalzen oder umgekehrt Kaliumsilicat mit Natriumsalzen zusammenmischt. Es leuchtet ein, dass z. B. Kaliumsilicat sich mit Natriumnitrat umsetzt und Kalisalpeter fallen lässt, wenn die Auflösungen eine angemessene Concentration besitzen; ähnliche Umsetzungen dienen ja in der Technik zur Uebertragung der Säure des Chilisalpeters an Kali. Aber auch beim Vermischen der gesättigten Auflösung des Kalisalpeters mit concentrirtem Kaliwasserglas wird nicht Kieselsäure, sondern Kaliumnitrat abgeschieden.

Die in diesen Zeilen niedergelegten Beobachtungen fordern zu Erörterungen auf dem Gebiete der Technik und der Geologie auf. Manche der praktischen Anwendungen des Wasserglases beruhen hauptsächlich auf der Ausscheidung der Kieselsäure und würden ohne Zweifel vollkommener ausfallen, wenn gleichzeitig eines der oben genannten Salze herbeigezogen würde. Als das billigste steht das Chlornatrium in erster Linie, obwohl das Chlorammonium weit wirksamer ist. Ich vermuthe, dass z. B. Flächen, welche man verkieseln will, härter und gleichmässiger ausfallen müssten, wenn

Digitized by Google

man sie abwechselnd mit Wasserglas und Kochsalzlösung behandeln würde. Nach jedem Anstrich müsste nöthigenfalls durch einiges Zuwarten die erforderliche Concentration der Wasserglaslösung herbeigeführt werden; vielleicht aber würde es vortheilhafter sein, Steine oder Holz, welche verkieselt werden sollen, zuvor mit Salmiak- oder Kochsalzlösung zu tränken und nahezu trocknen zu lassen.

Möglicherweise dürften manche Ablagerungen von Kieselsäure, welche in der Natur vorkommen, durch das Zusammentreffen von aufgelösten Silicaten mit Kochsalz oder Salmiak entstanden sein. Jedenfalls werden Silicatlösungen durch diese Salze vollständiger zersetzt als durch die Kohlensäure. Im Laboratorium erhalten wir durch die hier beschriebenen Reactionen niemals krystallisirte Kieselsäure; wenn wir uns aber die der Geologie zu Dienste stehenden mächtigen Hülfsmittel, Druck, Wärme, grosse Zeiträume, in Wirksamkeit denken, so ist es wohl erlaubt, in der Natur auch andere Resultate zu erwarten.

Könnten nicht verdünnte Silicatlösungen bei sehr langsamer Zersetzung vermittelst der genannten Salze schliesslich auch krystallisirte Kieselsäure geliefert haben? Eine solche Entstehungsweise ist in manchen Fällen sogar weniger unwahrscheinlich als die Annahme von Schmelzprocessen.

Ich finde in der Literatur der chemischen Geologie ein einziges Beispiel des gleichzeitigen Vorkommens von Kieselsäure und Kochsalz. Sauvage*) nemlich traf tertiäre Gesteine der Insel Milo im allgemeinen kieselhaltig und oft von Salzen, vorzugsweise von Kochsalz, durchdrungen. Ich vermag nicht zu beurtheilen, ob dieses Vorkommen zu meinen Vorstellungen passt oder nicht; aber ich glaube, dass in Zukunft eine Berücksichtigung der den obigen Beobachtungen zu Grunde liegenden Eigenschaften der Kieselsäure für die chemische Erklärung mancher geologischer Verhältnisse fruchtbringend sein würde.

*) Siehe Bischof, Lehrbuch der chemischen und physikalischen Geologie I (1847), 765.

Digitized by Google

Ueber die Bildung von unterschwefligsaurem Natron bei Bereitung des Schlippe'schen Salzes

von Prof. Dr. H. Ludwig in Jena.

Friedrich Wurtz (Journ. d. pharm. et de chim. Juin 1870, 4. Série. tom. X, pag. 456) macht darauf aufmerksam, dass Stibium sulfurat. aurantiacum, wenn es aus auf nassem Wege bereiteten Schlippe'schen Salze dargestellt werde, immer freien Schwefel beigemengt enthalte, der sich durch Schwefelkohlenstoff ausziehen lasse. Dieser Schwefelgehalt sei eine Folge der Reaction der Salzsäure auf das dem Schlippe'schen Salze immer beigemengte, unterschwefligs. Natron. Diese Bildung des letzteren bei Bereitung des Schlippe'schen Salzes auf nassem Wege habe ich schon vor einigen Jahren beobachtet und in der 2. Auflage des Lehrbuchs der Pharmacie von Dr. A. Marquart, bearbeitet von Hallier und mir, Mainz 1865, im 2. Bde. S. 634 folgende Bildungsgleichung aufgestellt:

$$2(SbS^3) + 9(NaO, CO^2 + 10HO) + 16S =$$
$$2(3NaS, SbS^5 + 18HO) + 3(NaO, S^2O^2) + 9CO^2 + 54HO.$$

Diese Gleichung erfordert 340 Th. Schwefelantimon, 256 Th. Schwefel, 1287 Th. kryst. kohlens. Natron und 252 Th. Aetzkalk. Ich habe dem entsprechend bei Anwendung von 24 Th. Schwefelantimon, 18 Th. Schwefel, 18 Th. Kalk und 92 Th. kryst. kohlens. Natron sehr günstige Resultate erzielt.

Das Schlippe'sche Salz krystallisirt zuerst, während unterschwefligsaures Natron in der Mutterlauge bleibt. Auf S. 651 im Nachtrage bemerke ich noch, dass man auf 24 Th. SbS^3, 18 Th. S. und 92 Th. kryst. Soda anstatt 18 Th. CaO etwas mehr desselben aber höchstens die doppelte Menge (32 Th.) CaO nehmen solle, weil derselbe gewöhnl. noch etwas CO^2 etc. enthält.

Pharmacopoea Germaniae 1865 hat ähnliche Verhältnisse, während die Preussische Pharmacopöe und andere Pharmacopöen bedeutende Verschiedenheit davon zeigen, wie nachstehende Uebersicht ergiebt.

Digitized by Google

	Pharm. Boruss. edit. VI.	Pharm. Boruss. ed. VII.	Hannov. Pharm. 1861	Pharm. Helvet. 1865	Frederking	Pharm. Germaniae
SbS^3	24	36	9	6	9	20
S	4	7	3	1	3	15
($NaO, CO^2 + 10 HO$)	36	70	18	9	18	100
CaO	12	26	5	3	5	30
HO	180, 36, 72	250, 80, 150	80, 15, 20	45, 18, 18	80	400 zur Soda, 120 zum CaO, 200 z. Auswasch.

H. Ludwig (1865) $SbS^3 = 24$, $S = 18$, $(NaO, CO^2 + 10HO) = 92$ und $CaO = 18$ bis 36 Theile.

Herr Pharmaceut Gustav Zöllner aus Oldisleben (Mitglied meines chem.-pharm. Instituts von Ostern 1863 bis Mich. 1864) stellte in meinem Laboratorium das Schlippe'sche Salz dar aus

4 ½ Unzen Schwefelantimon,

3 Unzen 3 Drachmen 24 Gran Schwefel,

17 Unzen 2 Drachmen kryst. Soda und 6 Unzen Aetzkalk (anstatt der berechneten 3 Unzen 2 ½ Drachmen).

Er kochte unter den nöthigen Vorsichtsmassregeln mit 10 Pfunden Wasser 2 ½ Stunden lang, goss die Lauge in ein anderes Gefäss und kochte den Rückstand nochmals mit Wasser aus. Die vereinigten filtrirten Flüssigkeiten schieden concentrirt ein wenig FeS ab, welches durch Decanthieren getrennt wurde. Die erste Krystallisation gab 8 Unzen 2 Drachmen nur schwach gelb gefärbtes Schlippe'sches Salz, die zweite Kryst. lieferte noch 2 Unzen 1 Drachme desselben von etwas dunklerer Farbe, in Summe 10 Unzen 3 Drachmen Schlippe'sches Salz aus 4 ½ Unzen Stibium sulfuratum nigrum.

Der aus der ersten Krystallisation erhaltene Goldschwefel wog 3 Unzen 5 Drachmen 2 Scrupel, der aus der 2. Kryst. 5 Drachmen und 5 Gran; in Summe also 4 Unzen 2 Drachmen 2 Scrupel und 5 Gran Stibium sulfur. aurantiac. Die zum Fällen benutzte verdünnte Schwefelsäure war vorher durch HSgas von allen metall. Verunreinigungen befreit worden.

Digitized by Google

Beim Auflösen der ersten Krystalle beobachtete man nur eine geringe Trübung; beim Lösen der 2. eine bedeutende Trübung von Schwefel. Der Goldschwefel aus I löste sich fast gänzlich in Ammoniakflüssigkeit, der aus II erschien heller als der aus I und löste sich nicht ganz in Ammoniak.

Die Mutterlaugen des Schlippe'schen Salzes enthielten reichliche Mengen von unterschwefligsaurem Natron, welches in farblosen Krystallen dargestellt wurde.

Herr Pharmaceut Christian Hesse (von Ostern 1865 bis Michaelis 1866 Mitglied meines Instituts, jetzt Apotheker in [meiner Vaterstadt] Greussen) erhielt aus $2^1/_2$ Unze SbS^3, 1 Unze 7 Drachmen Schwefel, $12^1/_2$ Unzen kryst. Soda, $3^1/_2$ Unzen Aetzkalk und 50 + 5 + 25 Unzen Wasser 4 Unzen und 3 Drachmen Schlippe'sches Salz (1. Kryst. 2 Unzen 3 Drachmen, 2. Kryst. = $1^1/_2$ Unzen, 3. Kryst. $^1/_2$ Unzen).

$3^1/_2$ Unzen Krystalle wurden in 36 Unzen Wasser gelöst und mit einer Mischung aus 1 Unze 1 Drachme conc. Schwefelsäure und 20 Unzen Wasser gefällt.

Herr Pharmaceut E. Volk aus Sulza (von 1863—1865 Mitglied meines Instituts) erhielt aus $4^1/_2$ Unzen Stibium sulf. nigr. laevigatum, 3 Unzen 3 Drachmen 24 Gr. Schwefel, 17 Unzen 2 Drachmen Natrum carbon. cryst. und nur 3 Unzen $2^1/_2$ Dramen Aetzkalk, $7^1/_2$ Unzen Schlippe'sches Salz und daraus 2 Unzen 6 Drachmen Stib. sulf. aurant.

Herr Pharm. F. Dreykorn (von O. 1866 bis M. 1867 Mitglied meines Instituts, jetzt Dr. phil. u. Apoth. in Bürgel) erhielt nach der Pharmacopoea Germaniae aus 80 Grm. Stib. sulf. nigr. laevigat. reichliche Mengen Schlippe'sches Salz, welche 72 Grm. Stib. sulf. aurant. lieferten.

Mein Freund Dr. R. Mirus, Hofapotheker hier, berichtete mir über Versuche in dieser Richtung: „Im März 1865 erhielten wir aus $4^1/_2$ Unzen Schwefelantimon, 3 Unzen 3 Drachmen 24 Gran Schwefel, 17 Unzen 2 Drachmen Soda, $4^1/_2$ Unzen Aetzkalk mit 10 Pfunden Wasser $2^1/_2$ Stunden lang gekocht 8 Unzen Schlippe'sches Salz, welches

Digitized by Google

jedoch keine hübschen tetraëdrischen Krystalle, sondern mehr Krystallkrusten darstellte; jedenfalls durch zu rasches Abdampfen herbeigeführt. Es wurde desshalb nochmals in einer hinlängl. Menge Wassers aufgelöst und, um schönere Krystalle zu erzielen, der Umkrystallisirung unterworfen. Es wurden 3 Krystallisationen erhalten, wovon die beiden ersten sehr regelmässige tetraëdrische Krystalle an Gewicht 7 Unzen lieferten. Die letzte Krystallisation ergab 6 Drachmen einer wieder mehr krustenartigen Krystallmasse und wurde desshalb den beiden ersten Krystallisationen nicht zugefügt. Die geringe Menge der noch übriggebliebenen Mutterlauge wurde der ursprünglichen Mutterlauge zugefügt; dieselbe ergab bei langsamem Abdampfen und Hinstellen zur Krystallisation noch 2 mal Krystalle, welche ziemlich grosse Säulen darstellten und sich bei der Untersuchung als unterschwefligsaures Natron erwiesen; sie waren von anhängendem Schwefelnatrium etwas gelb gefärbt und wogen 2 Unzen. Der Rest der Mutterlauge gab bei wiederholtem Abdampfen keine säulenförmigen Krystalle mehr, sondern hinterliess eine mehr schmierige Masse, welche bloss aus Schwefelnatrium bestand, denn sie entwickelte, mit Säure übergossen, unter Abscheidung von Schwefelmilch reichlich HSgas.

Die beiden ersten Krystallisationen des Schlippe'schen Salzes, an Gewicht 7 Unzen, gaben 3 Unzen SbS^5.

Die 3. Krystallisation, 6 Drachmen wiegend, gab $2\frac{1}{2}$ Drachmen SbS^5, dessen Farbe sich von dem ersten nicht unterschied.

Der im Kessel befindliche unlösliche Rückstand, von welchem die durch Absetzen geklärte Lauge des Schlippe'schen Salzes abgegossen worden war, wurde auf einem Filter gesammelt und nach hinlängl. Auswaschen mit Wasser getrocknet. Er war nun fast weiss und löste sich in ziemlich verdünnter Salzsäure ohne Anwendung von Wärme unter Brausen bis auf eine zurückbleibende, nicht sehr bedeutende leichte flockige Masse auf, die kein SbS^3 mehr enthielt. Ein anderer Theil des Rückstandes wurde zur Prüfung auf etwa vorhandene Antimonsäure SbO^5 mit wässriger Lösung

Digitized by Google

von kohlens. Kali einige Zeit gekocht, worauf zum Filtrate eine wässrige Lösung von kohlensaurem Natron gesetzt wurde. Nach starkem Rühren mit einem Glasstabe entstand bald ein reichlicher krystallinischer Niederschlag, wodurch die Anwesenheit von SbO^5 im obigen Rückstande erwiesen war.

Eine Portion des oben erhaltenen Goldschwefels wurde mit destill. Wasser einige Stunden hingestellt, unter häufigem Umschütteln damit macerirt und der Auszug filtrirt; Chlorbaryum brachte nur eine sehr geringe Trübung darin hervor. Sowohl der Goldschwefel der ersten Fällung, als der der 2. löste sich in kalter Ammoniakflüssigkeit, wenn auch langsam, zuletzt völlig auf.

Aus dem Vorstehenden ergiebt sich, dass bei Bereitung des Schlippe'schen Salzes auf das Vorhandensein des unterschwefligsauren Natrons in dem rohen Schlippe'schen Salze Rücksicht genommen werden muss, damit nicht das daraus bereitete Stibium sulf. aurant. mit überschüssigem Schwefel verunreinigt werde.

Schon Th. Diez in Kitzingen (Neues Jahrb. f. Pharmacie 1863, Aprilheft, 19. Bd. S. 228) machte auf die gleichzeitige Bildung des unterschwefligs. Natrons bei der Bereitung des Schlippe'schen Salzes aufmerksam. Er sagt: Zur Bereitung des Schlippe'schen Salzes schreiben die bayerische und die preussische Pharmacopöe auf je 24 Unzen SbS^3 nebst 36 Unzen Soda und dem nöthigen Kalk, 4 Unzen Schwefel vor; Hager in seinem Manuale 6 Unzen Schwefel. Aber auch letztere Quantität erscheint unzureichend, wenn man berücksichtigt, dass auf je 1 Atom Schlippe'sches Salz = $3\,NaS, SbS^5 + 18\,HO$ gleichzeitig 3 Atome unterschwefligs. Natron sich bilden, dass also zur Herstellung dieser beiden Verbindungen, die Umwandlung des SbS^3 in SbS^5 mit inbegriffen, 8 Atome Schwefel erforderlich sind, nebst 6 Atomen Natron d. h. auf 24 Unzen Schwefelantimon 18 Unzen Schwefel und 130 Unzen kryst. Soda nebst Kalk.

Digitized by Google

Ueber Einwirkung von Chlor auf Alkohol.

Von Apotheker L. Berlandt in Buckarest.

In dem Aufsatze: „Einwirkung von Chlor auf absoluten Alkohol im Sonnenlichte," des Archivs der Pharmacie, Augustheft 1870, schreiben die Herrn Franz und Streit: „Beim Einleiten des Chlors in Alkohol fiel zufällig ein Sonnenstrahl auf den Kolben, der den Alkohol in einer ziemlich constanten Temperatur von 62°C. enthielt. Es trat sofort eine mit schwachem Knall verbundene Detonation ein. — — — — — Zugleich mit diesen Detonationen schwärzte sich der Alkohol bis zur völligen Undurchsichtigkeit und setzte sich aus ihm in der Ruhe ein schwarzes Pulver ab." —

Ich habe schon früher bei Gelegenheit einer chemischen Arbeit dieselbe auffallende Erscheinung wahrgenommen und bin durch Nachforschungen über Ursache und Wesen derselben zu einer Ansicht gelangt, mit welcher ich die Unhaltbarkeit derjenigen der Herrn Franz und Streit bewiesen zu haben glaube.

Behufs einer gerichlichen chemischen Untersuchung, wobei die Nachweisung von Arsen und Antimon nicht in meiner Absicht lag, kochte ich in einer Porzellanschale die zu untersuchenden Organe eines Kadavers, die in Alkohol conservirt waren, in Salzsäure und Wasser unter Zugabe von chlorsaurem Kali. Bei jedesmaligem Zusatz von chlorsaurem Kali tauchten aus der Flüssigkeit Flämmchen in Begleitung von einem Geräusch auf, die sich sogleich in einen ringförmigen Rauch verwandelten, welchen ich eine Porzellanplatte umspülen liess, wodurch ich auf letzterer einen russförmigen Anflug erhielt. — Eine spätere Prüfung eines anderen Kadavers auf Arsen, die ich in einem Kolben mit Gasableitungsrohr vornahm, hatte auf einen Zusatz einer grösseren Menge chlorsauren Kalis eine Flammenerscheinung mit heftiger Detonation und gänzlicher Zertrümmerung des Apparates zur Folge. Es sind dies dieselben Vorgänge, welche die Herrn Berichterstatter während der Bereitung des Chloralhydrats bei Einwirkung des Chlors auf Alkohol bemerkten.

Digitized by Google

Um mich mit diesem Phänomen genauer bekannt zu machen, unternahm ich die Darstellung des Chloralhydrats und zwar an einem den directen Sonnenstrahlen ausgesetzten Orte; die Gaseinleitung war sehr schwach und der ganze Prozess lief ohne Auftreten der genannten Erscheinungen ab. — Ein abermaliger Versuch, den ich in einem vom Lichte total abgeschlossenen Raume ausführte und bei welchem ich Chlorgas in bedeutend grösserem Masse entwickelte, zog eine starke Licht- und Detonation-Erzeugung nach sich. Diese Thatsachen deuteten mir natürlich eine andere Quelle jenes Prozesses, als die des Lichtes an, und die Erfahrung, dass sich Kohlenwasserstoff in Gegenwart von Chlor entzündet, genügte, um mich zu folgendem Schluss zu führen:

Bei höherer Temperatur zersetzt sich der durch Einwirkung des Chlors auf Alkohol gebildete Kohlenwasserstoff, aus welcher Zersetzung Chlorwasserstoff und Kohle hervorgeht und diese rapide chemische Zersetzung, respective Verbindung, bewirkt eine bis zur Entzündungstemperatur gesteigerte Hitze.

Zur Prüfung des Bittermandelöles und des Nelkenöles;

von F. A. Flückiger.

I. Das Bittermandelöl.

Das Nitrobenzin oder Mirban-Oel ist seit dem Aufschwunge der Anilinfarben-Industrie eine Jedermann leicht zugängliche Substanz geworden, welche ohne Bedenken das ungefähr zwanzigmal theurere Bittermandelöl ersetzen kann, wo es nur auf den Geruch und auf äusserliche Anwendung abgesehen ist. Selbst bei Gelegenheit des innerlichen Gebrauches, z. B. zum Zweck der Aromatisirung von Branntweinen, dürfte im Grunde gegen das Nitrobenzin nicht mehr einzuwenden sein, als gegen das rohe blausäurehaltige Bittermandelöl; nach den bis jetzt vorliegenden toxikologischen Erfah-

Digitized by Google

rungen wenigstens stellt sich das Nitrobenzin zwar allerdings als narkotisches Gift heraus, dessen Gefährlichkeit jedoch im Ganzen schwerlich bedeutender genannt werden kann, als die des Bittermandelöls.*) Da ferner das letztere wohl kaum jemals anders als in Form von Bittermandelwasser zur medicinischen Anwendung gelangt, so bietet die Unterscheidung der beiden Flüssigkeiten mehr ein praktisch kaufmännisches oder allgemein wissenschaftliches als ein pharmaceutisches Interesse. Immerhin taucht das Problem von Zeit zu Zeit auch in der pharmaceutischen Literatur auf, so dass es wohl gerechtfertigt sein dürfte, die nachstehenden bezüglichen Erfahrungen hier mitzutheilen.

Die Unterscheidung von Bittermandelöl und von Nitrobenzin bietet keine Schwierigkeit, wenn beide rein vorliegen. Das specifische Gewicht des ersteren beträgt ungefähr 1,04 bis 1,044,**) dasjenige des Nitrobenzols 1,18 bis 1,209, so dass Wagner schon hierauf auch eine Methode zur quantitativen Schätzung des letzteren im Bittermandelöl gegründet hat. Benutzt man noch die Löslichkeit des Benzaldehyds in wässeriger Auflösung von Natriumbisulfit, so lässt sich, vom Cyanwasserstoff abgesehen, eine annähernd genaue Trennung des Bittermandelöles vom Nitrobenzin erreichen.***) Jedoch wird wohl seltener quantitative Bestimmung gefordert werden, sondern vielmehr nur eben der wirkliche Nachweis des Nitrobenzins, welcher dem Wagner'schen Verfahren noch durch charakteristische Reactionen beigegeben oder vorausgeschickt werden muss. Dergleichen das Nitrobenzin bezeichnende Reactionen sind z. B. von Maisch†) und von Dragendorff††) in Anregung gebracht worden. Ersterer stützt

---

*) Vergl. Husemann, Supplementband zum Handbuch der Toxikologie. 1867. 118.

**) oder höchstens 1,075. Gmelin's Handbuch d. Ch. VI. 15.

***) Wagner in Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie V (1866) 286.

†) Proceedings of the American Pharm. Associat. 1858. 61 — Fresenius' Zeitschr. I (1862) 377.

††) Fresenius III (1864) 479.

Digitized by Google

sich darauf, dass Nitrobenzin durch weingeistiges Kali in braunes Harz,*) das Bittermandelöl aber in benzoësaures Kali übergeführt wird. Dragendorff hat gezeigt, dass sich beide Substanzen zu Natrium verschieden verhalten; Nitrobenzin färbt sich damit dunkel, Bittermandelöl liefert weisse Flocken. Wagner erklärte diese beiden Methoden für ungenügend, was ich vollkommen bestätigt finde. Die einzige Reaction, welche hier in Betracht kommen kann, ist offenbar die Ueberführung des Nitrobenzins in Anilin und dessen gefärbte Derivate. Schon bei dem oben angedeuteten von Maisch benutzten Verfahren entsteht, wie Zinin gezeigt hat, etwas Anilin, reichlicher aber bei der Behandlung des Nitrobenzins mit nascirendem Wasserstoff, welcher entweder nach A. W. Hofmann durch Zink und Salzsäure oder nach Béchamp durch Essigsäure und Eisen geliefert wird. Letztere Methode namentlich dient wie bekannt zur fabrikmässigen Gewinnung von Anilin und analogen Stoffen.

So lässt sich Nitrobenzin in der That mit Leichtigkeit erkennen; man darf es nur mit Weingeist verdünnen und mit Zink und Salzsäure zusammenstellen, nach dem Aufhören der Gasentwickelung mit Kali übersättigen, das Anilin in Aether überführen und durch seine Farbenreactionen zur Anschauung bringen.**) Es liegt auf der Hand, dass sich dieses Verfahren zur Auffindung des Nitrobenzins im Bittermandelöl so gut wie in andern Flüssigkeiten eignet. Obwohl diese Methode in der That Eingang gefunden hat, vermisse ich Angaben über ihre Empfindlichkeit, was mich zunächst zu den nachstehenden Versuchen veranlasst hat, welche überdies eine Vereinfachung der Prüfung ergeben haben. Es ist nemlich nicht nothwendig, Weingeist zuzusetzen und das Anilin abzuscheiden, sofern es nicht auf die äusserste Genauigkeit abgesehen ist. Ich übergiesse ganz einfach granulirtes Zink mit verdünnter Schwefelsäure (1,11), füge das zu prüfende Oel

*) Das unreine Azoxydifune von Zinin.

**) Vergl. Dugend, in Wittstein's Vierteljahresschrift XIV. (1865) 180 und Dragendorff, Gerichtlich-chemische Ermittelung von Giften. 1868. 194.

Digitized by Google

bei, schüttle häufig und giesse nach ungefähr 2 Stunden den wässerigen Theil der Flüssigkeit auf ein durchnässtes Filtrum. Die ablaufende Flüssigkeit ist farblos, wenn man Erhitzung vermieden hatte, welche übrigens nicht leicht eintritt, weil die Gasentwickelung durch Zugiessen des Bittermandelöles ganz auffallend vermindert wird. Das im Filtrat enthaltene Anilinsalz lässt sich ohne weitere Reinigung unmittelbar in angedeuteter Weise in gefärbte Verbindungen überführen, wozu sich eine Menge von Oxydationsmitteln eignen, am besten chlorsaures Kali, chromsaures Kali oder Eisenchlorid. Fügt man einer kleinen Menge des Filtrates einige Körnchen des Chlorates bei, so tritt eine violette oder, bei geringeren Mengen von Anilin, rothe Färbung ein. Das Chromat ruft eine blaue Farbe hervor, welche bald in roth, braun und schliesslich in dunkelgrün oder beinahe schwarz übergeht; Eisenchlorid giebt eine rothe Färbung. Die Wirkung des chromsauren Kalis ist von sehr grosser Empfindlichkeit; diejenige des Chlorates aber ihrer grösseren Reinheit wegen mehr zu empfehlen. Reagirt das letztere Salz nicht sofort, so muss durch einen Tropfen concentrirter Schwefelsäure nachgeholfen und ein Stündchen gewartet werden. Auch Chlorwasser, Baryumhyperoxyd, übermangansaures Kali lassen sich anwenden, aber die 3 vorangestellten Reagentien sind zuverlässiger, namentlich ruft Kaliumchlorat noch bei grosser Verdünnung eine schöne und rein rosenrothe Färbung hervor.

Diese höchst einfache Methode erlaubt, ein Procent Nitrobenzin in Bittermandelöl mit Sicherheit aufzufinden, obwohl Kaliumchlorat erst nach einiger Zeit wirkt. Je langsamer dieses aber geschieht, desto reinere Rosenfarbe nimmt die Flüssigkeit an; das Chromat hingegen zeigt augenblicklich das Vorhandensein von Anilinsalz an. Man erhält diese Reactionen, wenn auch nur 1 bis 2 Grm. eines mit 1 Proc. Nitrobenzin versetzten Bittermandelöles 1 bis 2 Stunden mit 10 Gr. gekörntem Zink und 10 Gr. verdünnter Schwefelsäure unter häufigem Schütteln zusammengebracht werden. Sehr intensive Färbungen treten auf den ersten Schlag ein, sobald das Nitrobenzin auf 5 Proc. ansteigt. Man kann auf diese

Digitized by Google

Art das Nitrobenzin auch in gerichtlichen Fällen rasch nachweisen, sofern man in geeigneter Weise ohne Verlust an Anilin eine Concentration der Flüssigkeit durchführt.

Dieser Zweck lässt sich erreichen einerseits durch vorsichtiges Eindampfen eines sauer gehaltenen Auszuges, der mit Zink und Schwefelsäure behandelten Flüssigkeit, anderseits dadurch, dass das Anilin vermittelst Kali abgeschieden und mit Aether aufgenommen wird. Eine derartige Vervollständigung der von mir vorgeschlagenen Methode gestattet auch in Bittermandelöl noch weniger als 1 Proc. Nitrobenzin aufzufinden; für die Praxis ist eine solche Schärfe aber kaum jemals erforderlich.

Ersetzt man Zink und Schwefelsäure durch gepulvertes Eisen und Essigsäure, so ist die Einwirkung auf das Nitrobenzin weit heftiger und im Filtrat das Eisenoxydulsalz etwas störend, wenn man es nicht beseitigen will, wodurch das Verfahren seine Einfachheit einbüsst.

So gute Resultate nun auch die vorstehende Untersuchungsmethode liefert, so lässt sie sich doch noch wesentlich vereinfachen. Es ist nemlich durchaus n i c h t n ö t h i g, Schwefelsäure, d. h. W a s s e r s t o f f, z u H ü l f e z u n e h m e n, um das N i t r o b e n z i n in A n i l i n überzuführen. Bringt man Bittermandelöl, welches Nitrobenzin enthält, mit reducirtem Eisen oder mit Zinkstaub in ein Glas, verschliesst mit einem festgebundenen Korkstöpsel und erhält das breiförmige Gemenge einige Stunden (oder Tage) bei der Temperatur des kochenden Wassers, so erfolgt die Bildung des Anilins sicher. Sie wird noch befördert, wenn man etwas Weingeist zugiebt. Nachher wird jedenfalls mit ein wenig Weingeist verdünnt und filtrirt. Man hat nun in Lösung das ätherische Oel und das Anilin, welche man durch Zusatz verdünnter Schwefelsäure trennt, indem man den Weingeist verdampft und dadurch eine concentrirtere Lösung des Anilinsulfates gewinnt. Die letztere wird durch ein mit Wasser angefeuchtetes Filtrum gegossen und ist nun ohne weiteres zu den schon beschriebenen Reactionen tauglich, welche aber hier noch reiner ausfallen. Man kann die Anwesenheit des Anilins z. B.

Digitized by Google

auch in der Weise sehr elegant vorführen, dass man mit der schwefelsauren vom ausgeschiedenen Oele filtrirten Lösung des Anilins einen Streifen Löschpapier tränkt und an der Luft etwas trocknet, was der überschüssigen Schwefelsäure wegen nicht vollständig geschieht. Bestreut man dieses Blatt Papier nun mit einigen Stäubchen von chlorsaurem Kali, so umgiebt sich jedes mit einer tief dunkelblauen Zone, welche durch Violett in Roth und Grün übergeht. Für gerichtliche Zwecke würde sich dieses Verfahren trefflich eignen.

Kaum habe ich nöthig zu erwähnen, dass reines Bittermandelöl in gleicher Weise behandelt, keine farbigen Reactionen giebt. Erhält man auch bei zu lange anhaltender Einwirkung des metallischen Eisens oder Zinks auf das Oel ein etwas bräunlich gefärbtes schwefelsaures Filtrat, so vermag doch Kaliumchlorat demselben keine blaue, rothe oder grüne Färbung zu ertheilen, wenn Nitrobenzin nicht zugegen war.

Ich habe gehofft, die Umwandlung des Nitrobenzins in Anilin noch besser vermittelst Magnesium erreichen zu können, mich aber in dieser Erwartung getäuscht gefunden. Durch Wasserstoff reducirtes Eisen wirkt entschieden besser, aber Bohrspähne oder Draht von letzterem genügen durchaus nicht.

Schliesslich möge noch mit Bezug auf Weingeist, welcher dem Bittermandelöl beigemengt sein könnte, bemerkt werden, dass ein wohl berechneter gleichzeitiger Zusatz von Alkohol und von Nitrobenzin das specifische Gewicht der Waare unverändert lassen würde. Aber schon 5 bis 10 Proc. Weingeist werden durch rauchende Salpetersäure verrathen. Gleiche Volumina der letztern und des weingeistfreien Bittermandelöles mischen sich ruhig, während Alkohol eine stürmische Zersetzung durch die Salpetersäure erleidet.

II. Zur Prüfung des Nelkenöles.

Das Nelkenöl ist durch seinen Hauptbestandtheil, das Eugenol (die Nelkensäure), so wohl charakterisirt und zugleich so billig, dass es vermuthlich nicht häufig gefälscht wird. Wird das Eugenol an Basen gebunden, so würden sich die

Digitized by Google

meisten ätherischen Oele, welche etwa zugesetzt sein könnten, durch den Geruch erkennen lassen, welchen sie dem übrig gebliebenen Antheile des Nelkenöles ertheilen. Fette Oele würden sich durch Verringerung des specifischen Gewichtes verrathen und — mit Ausnahme des Ricinusöles — durch ihre geringe Löslichkeit in Weingeist, mit welchem reines Nelkenöl sich in allen Verhältnissen mischt.

Fasst man das chemische Verhalten des Eugenols in's Auge, so muss man gestehen, dass kein Körper sich so sehr zur Verfälschung des Nelkenöles eignet, wie das jetzt so allgemein verbreitete Phenol (die Carbolsäure). Ich glaube nicht, dass ein Gemenge von Nelkenöl und Phenol zu ungefähr gleichen Theilen sich sofort mit Sicherheit am Geruche erkennen lässt, wenigstens mache ich mich dazu nicht anheischig, so dass ich die Möglichkeit derartiger Fälschungen nicht bezweifeln kann.

Ich habe mir desshalb die Frage gestellt, wie ein Zusatz von Phenol im Nelkenöl auf chemischem Wege zu ermitteln wäre. Nach mancherlei unbefriedigenden Versuchen bin ich bei dem folgenden Verfahren stehen geblieben, das sich auf die grössere Löslichkeit des Phenols in Wasser gründet. Man schüttelt ungefähr 2 bis 10 Grm. des zu prüfenden Oeles mit der 50- bis 100fachen Menge heissen Wassers anhaltend durch, giesst letzteres nach dem Erkalten klar ab oder concentrirt es noch, wenn es auf die grösste Schärfe abgesehen ist, durch langsames Verdunsten in gelinder Wärme. Zu einigen Cubikcentimetern der wässerigen Flüssigkeit giebt man einen Tropfen Ammoniak und streut nun eine kleine Prise guten Chlorkalks darauf. Enthält das Nelkenöl auch nur einige Procente Phenol, so nimmt die Flüssigkeit nach öfterem Schütteln eine grüne, zuletzt in blau übergehende Farbe an, welche sich tagelang hält. Reines Nelkenöl zeigt dieses Verhalten nicht.

Phenol in 100 Theilen Wasser gelöst, nimmt bekanntlich mit Eisenchlorid eine schön violette Farbe an. Ist aber Nelkenöl zugegen, so tritt diese Reaction nicht ein, oder doch nicht in genügender Reinheit.

Digitized by Google

Beiträge zur Prüfung der Oele;

von F. A. Flückiger.

Die Prüfung der ätherischen und der fetten Oele auf ihre Identität und Reinheit ist eine meist schwierige, in vielen Fällen praktisch unlösbare Aufgabe. Immer sind die Oele Gemenge von Körpern, deren Eigenschaften mitunter weit auseinander gehen und deren relatives Gewichtsverhältniss ebenfalls schwankt. Dazu kommt, dass viele der betreffenden Substanzen nicht leicht solche Veränderungen erleiden, welche ihnen durchaus eigenthümlich wären, nicht leicht Verbindungen eingehen, welche sie scharf und augenblicklich erkennen liessen. Oder aber, wo durch chemische Eingriffe doch auffallende Erscheinungen hervorgerufen werden können, zeigt es sich oft, dass sie nicht sowohl einem einzelnen Oele zukommen, als vielmehr ganzen Gruppen derselben gemeinsam sind. Auch sind alle die Körper, welche wir als ätherische und als fette Oele zu bezeichnen pflegen, mehr oder weniger veränderlich; die Molecüle selbst, welche in die Zusammensetzung ihrer Gemengtheile eingehen, lagern sich anders, nehmen Sauerstoff oder Wasser auf und noch weit mehr scheint dies der Fall zu sein bei jenen Körpern, welche wir so gewöhnlich als Begleiter namentlich der ätherischen Oele auftreten sehen, die zwar in geringer Menge vorhanden zu sein pflegen, aber doch oft wesentlich an der Eigenart eines Oeles betheiligt sind. Die Beispiele, welche das Gesagte veranschaulichen, sind Jedermann so geläufig, dass es überflüssig ist, sie hier vorzuführen.

Bei der geringen Zahl brauchbarer chemischer Reactionen, welche sich zu den angedeuteten Zwecken eignen, hat sich die Untersuchung auch den physikalischen Eigenschaften der Oele zugewendet. Im Zustande der Reinheit gewähren natürlich specifisches Gewicht, Siedepunkt, Schmelzpunkt, Brechungscoëfficient, Rotationsvermögen vortreffliche Anhaltspunkte, aber diese letztern Eigenschaften sind nicht so ganz einfach auszumitteln und zu vergleichen, alle aber werden auch wieder in hohem Grade beeinflusst durch den Umstand,

Digitized by Google

dass wir eben mit Gemengen und zwar mit wechselnden Gemengen zu schaffen haben. Der Betrag des Drehungsvermögens z. B. lässt sich allerdings scharf und einfach bestimmen, wenn man im Besitze des geeigneten Instrumentes ist, aber bei manchen ätherischen Oelen dreht der eine Bestandtheil anders als der andere, oder auch gar nicht. Man wird also wohl nicht sagen können, dass das optische Verhalten eines Oeles constant sei. Mehre Oele sind optisch gar nicht wirksam, so dass der geringste Zusatz eines Oeles leicht entdeckt würde, welches die Rotationsebene des polarisirten Lichtes abzulenken vermag. Aber es ist leicht denkbar, dass der Betrug hierauf Rücksicht nehmen könnte. Von den verschiedenen Arten des Terpenthinöles z. B. drehen einige nach links, andere nach rechts und durch gut berechnete Mischung lässt sich ein Oel herstellen, in welchem sich die entgegengesetzten optischen Eigenschaften ausgleichen. Ein derartiges optisch nicht mehr wirksames Terpenthinöl also würde auf optischem Wege nicht kenntlich sein, d. h. es würde zur Nachweisung desselben schon ein etwas feinere Untersuchung erforderlich sein, als wir für gewöhnliche praktische Zwecke verlangen dürften. Glücklicherweise allerdings würden uns bei einer Prüfung auf Terpenthinöl noch andere Mittel unterstützen, wie es denn überhaupt in den hier zu betrachtenden Fällen immer empfehlenswerth ist, wo möglich die Untersuchungsmethoden zu vervielfältigen, physikalische mit chemischen zu verbinden.

Für die alltägliche Praxis freilich ist es oft schwer, dieser Forderung gerecht zu werden, weil hier möglichste Einfachheit die erste Bedingung ist. Daraus erklärt sich das Bestreben, für die Erkennung und Prüfung aller der Körper, welche wir als ätherische und als fette Oele bezeichnen, chemische Reactionen aufzufinden. Trotz der sehr zahlreichen, auf die Lösung dieser Aufgabe gerichteten Bemühungen weist doch die chemische Literatur bis jetzt immer nur erst eine recht beschränkte Zahl guter derartiger Reactionen auf und die Hoffnung, dieselben beträchtlich vermehrt und vervollstän-

Digitized by Google

digt zu sehen, ist nach den obigen Erörterungen nicht sehr wohl berechtigt.

Unter den Körpern, welche sich zu chemischer Reaction auf Oele eignen, nimmt die concentrirte Schwefelsäure die erste Stelle ein, indem sie manchen Oelen besondere Färbungen ertheilt, obwohl sie mit den meisten nicht mischbar ist. Dass die Schwefelsäure umgehrt ausnahmsweise Senföl fast ohne Färbung aufzulösen vermag, ist bekanntlich von Hager praktisch verwerthet worden.*)

Leider sind alle die Färbungen, welche bei Berührung der Oele mit Schwefelsäure entstehen, bis jetzt noch nicht aus dem Gebiete der reinsten Empirie herausgetreten. Nirgends wissen wir genau, was eigentlich das Product dieser Reactionen ist. Ja, es fallen die Färbungen selbst unter leicht veränderten Umständen so sehr verschieden aus, dass die Beobachter genöthigt sind, die Vorschriften blindlings einzuhalten, um nur einigermassen vergleichbare Resultate zu gewinnen. Man hat sich desshalb auch vielfach um die Aufsuchung der günstigsten Bedingungen zur Hervorrufung dieser farbigen Erscheinungen bemüht. So empfiehlt der eine Zusatz von Salpetersäure, der andre zieht weniger concentrirte Schwefelsäure, oder Phosphorsäure, oder Untersalpetersäure herbei. Soll man sich für dieses oder jenes Verfahren aussprechen, so fällt die Wahl dem schwer, welcher die Versuche wiederholt und selten fühlt man sich eigentlich befriedigt.

Ein grosser Uebelstand bei der Behandlung der Oele mit Schwefelsäure ist die sehr bedeutende Wärmeentwickelung, welche in den meisten Fällen sofort eintritt und nun ihrerseits den Verlauf der Reaction gewöhnlich allzu sehr beschleunigt, zu weit führt und die gewünschten Erscheinungen allzu rasch wieder der Beobachtung entzieht. Das Be-

*) Es wäre aber ein Irrthum, zu glauben, es finde eine einfache Auflösung statt; sehr bald entwickelt sich schweflige Säure und die Mischung färbt sich braun, wenn man nicht mit sehr kleinen Mengen arbeitet.

Digitized by Google

dürfniss, diesen Uebelständen zu begegnen, liegt auf der Hand; jedoch ist es unstatthaft, zu diesem Zwecke die Schwefelsäure erheblich zu verdünnen, weil die auffallendsten Färbungen eben durch ihre Concentration bedingt sind und in der That durch verdünnte Säure gar nicht zu Stande gebracht werden. Dagegen empfiehlt sich von vornherein eine Verdünnung des zu prüfenden Oeles. Unter den mannigfachen hierzu mehr oder weniger geeigneten Flüssigkeiten, wie Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, gebe ich nach mehrfachen Versuchen dem letztern den Vorzug. Concentrirte Schwefelsäure lässt sich ohne Wärmeentwickelung mit Schwefelkohlenstoff schütteln und greift denselben sogar bei tagelanger Berührung in geschlossener Röhre bei 100^0 nicht an, wie mich ein eigener Versuch lehrt. Zwar findet sich z. B. noch in Gmelin's Handbuch der Chemie, 5. Auflage, I. 647, eine gegentheilige Angabe niedergelegt, die ich hiermit als ganz irrig bezeichnen muss.

Man darf daher unbedenklich die zu prüfenden Oele mit Schwefelkohlenstoff verdünnt der Einwirkung concentrirter Schwefelsäure aussetzen und versichert sein, dass der Schwefelkohlenstoff ohne Einfluss auf die Färbungen selbst ist. Es gelingt leicht, in dieser Weise einige der bezüglichen Reactionen so herabzustimmen, dass sie reiner und langsamer verlaufen, daher schärfer beobachtet und verglichen werden können.

Ich will nicht alle Versuche beschreiben, welche ich in dieser Richtung angestellt habe, sondern mich mit einem Beispiele aus der Klasse der ätherischen und einem auf die fetten Oele bezüglichen begnügen, wo die Resultate in der That meine Erwartungen befriedigten. In vielen andern Fällen hingegen war dies weit weniger der Fall.

Löst man einen einzigen Tropfen Baldrianöl in 10 bis 15 Tropfen Schwefelkohlenstoff und schüttelt mit einem Tropfen Salpetersäure von 1,2 spec. Gew.,*) so nimmt die

*) Selbst rauchende Salpetersäure greift den Schwefelkohlenstoff nicht an.

Digitized by Google

Säure eine rothe, die Oellösung nach einer Viertelstunde eine grünliche Farbe an. Schüttelt man nun mit 1 Tropfen conc. Schwefelsäure, so geht die Farbe der Oellösung in roth, violett bis blau über. Bei weitem intensivere, prachtvoll blaue Farbe aber entsteht, wenn 1 Tropfen Baldrianöl mit 15 Tropfen Schwefelkohlenstoff und 1 Tropfen concentrirter Schwefelsäure heftig geschüttelt und schliesslich 1 Tropfen Salpetersäure zugegeben wird. Die Färbung ist so tief dunkelblau, dass sie noch bei Anwendung von nur $^1/_5$ bis $^1/_{10}$ Tropfen Baldrianöl eintritt. Diese Reaction zeigt also schon einen hohen Grad von Empfindlichkeit. Sie kann auch mit Hülfe von Chloroform oder Benzol, nicht so gut mit Aether, hervorgerufen werden. Ebenso mag die Salpetersäure ersetzt werden durch syrupdicke Phosphorsäure, sofern Schwefelsäure mitwirkt. Weder Phosphorsäure, noch Salpetersäure allein genügen, jedoch tritt eine ganz eben so tief dunkelblaue oder violette ziemlich beständige Färbung auf, wenn Phosphorsäure-Anhydrid in Baldrianöl eingetragen wird. Uebermangansäure, Chromsäure, Chlorsäure wirken nicht.

Es wäre zu untersuchen, welchem der Bestandtheile des Baldrianöles die beschriebene Erscheinung eigentlich angehört. Wie zu erwarten stand, habe ich gefunden, dass sie wenigstens von der Baldriansäure nicht abgeleitet werden darf. Anderseits habe ich mich überzeugt, dass die violette Färbung bei einer Reihe von andern ätherischen Oelen nicht eintritt, oder aber dass das Product der Einwirkung der Säuren sich doch in Schwefelkohlenstoff nicht löst. Immerhin stellt diese Reaction nur erst eine sogenannte Identitätsreaction dar, welche uns darüber belehrt, ob wir Baldrianöl vor uns haben oder nicht. Einen Schluss auf Beimengungen giebt sie uns insofern an die Hand, als durch solche die Reinheit und Intensität der Farbe beeinträchtigt wird.

Die obigen Beobachtungen beziehen sich auf selbst gewonnenes Baldrianöl und mehre Proben käuflichen Oeles aus zuverlässigen Quellen; alle verhielten sich gleich. Doch wäre es ganz erwünscht, wenn meine Angaben geprüft würden;

Digitized by Google

möglich, dass doch das Alter eine Beeinträchtigung der Reaction zur Folge hätte.

Ich habe bis jetzt nur ein ätherisches Oel getroffen, welches sich so verhält wie das Baldrianöl, nemlich das des sogenannten Gurjun-Balsams.*) Löst man dasselbe wie angegeben in Schwefelkohlenstoff und setzt das erkältete Säuregemenge (welches man vorräthig halten kann) zu, so nimmt die Auflösung ganz dieselbe Farbe an, wie das Baldrianöl, nur noch etwas beständiger. Das Oel des Gurjun-Balsams aber kommt im Handel gar nicht vor und destillirt übrigens erst bei 256° bis 260°.

Der Gurjun-Balsam selbst zeigt ebenfalls das gleiche Verhalten zu dem Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure, so dass hierin nun wieder ein Mittel zur Unterscheidung des genannten Balsams von Copaivabalsam gegeben ist, welches die schon früher von mir mitgetheilten Methoden**) ergänzt.

Führt man nemlich die fragliche Reaction mit den verschiedenen Copaiva-Sorten aus, so erhält man höchtens bei derjenigen aus Maranham (Para) eine schwach röthliche Schwefelkohlenstofflösung, während die Sorte aus Maracaibo sich grünlich färbt und eine andere, deren Ursprung mir unbekannt ist, nur eine braune bis schwärzliche Färbung zeigt.

Somit giebt uns die in Frage stehende Reaction auch noch Mittel zur Unterscheidung der einzelnen Sorten des Copaivabalsams an die Hand, eine bisher auf einfachem chemischen Wege nicht befriedigend gelöste Aufgabe.

Merkwürdigerweise verhält sich auch das Cubebenöl ziemlich ähnlich wie das Copaivaöl. Jedoch ist die Färbung, welche dessen Auflösung in Schwefelkohlenstoff durch das erwähnte Säuregemisch annimmt, nicht violett, sondern, beson-

---

*) Siehe über diesen Harzsaft mein Lehrbuch der Pharmakognosie pag. 83.

**) Schweizerische Wochenschrift f. Pharm. 1867. 175 und Wiggers-Husemann'scher Jahresbericht 1867. 163.

Digitized by Google

ders nach einiger Zeit, mehr rein blau. Es versteht sich, dass ich diese Beobachtung an selbst dargestelltem Cubebenöle machte, welches allerdings sehr alt war. Ein frisches stand mir nicht zu Gebote.

Bei den fetten Oelen bietet die Verdünnung mit Schwefelkohlenstoff gleichfalls Vortheil nach mehrfacher Richtung. Ziemlich eigenthümlich verhält sich z. B. das Ricinusöl. Werden nemlich 3 Theile desselben, gelöst in gleich viel Schwefelkohlenstoff, unter Vermeidung jeder Erhitzung ganz allmählig unter Umschütteln mit 2 Theilen roher Schwefelsäure zusammengebracht, so scheidet sich das Ricinusöl als eine schmierige weissliche bis röthliche Masse ab, welche sich in einem grossen Ueberschusse von Schwefelkohlenstoff nicht löst.*)

Im Sesamöl findet sich in geringer Menge ein muthmasslich harzartiger Stoff,**) welcher die Eigenschaft hat, in Berührung mit einem abgekühlten Gemenge concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure zu gleichen Theilen eine blaugrüne Farbe anzunehmen. Bekanntlich ist diese vortreffliche Reaction von Behrens***) aufgefunden und zur Prüfung des Sesamöles verwendet worden. Sie lässt sich durch vorherige Auflösung des Oeles in Schwefelkohlenstoff nicht verbessern, wohl aber einigermassen in folgender Weise. Man giesse 5 Tropfen Sesamöl auf 5 Tropfen des eben genannten erkalteten Säuregemisches und bringe beide Flüssigkeitsschichten durch Neigen des Reagirrohres in Berührung, so dass eine grüne Mittelzone entsteht. Durch unverzügliches Zugiessen von ungefähr 5 Tropfen Schwefelkohlenstoff und Umschütteln lässt sich jetzt eine obere schön grüne Schicht herstellen, welche sich etwas langsamer entfärbt, als sonst der Fall wäre.

---

*) Nach dem Auswaschen löst sich das Oel wieder darin; es wäre zu untersuchen, welche Veränderung es hierbei erleidet.

**) Siehe Archiv der Pharm. 187 (1869) 84.

***) Mittheilungen des schweiz. Apothekervereins 1852. 117. — Schweiz. Wochenschrift f. Pharm. 1866. 286.

Digitized by Google

Bei weitem auffallender aber ist das Verhalten des Leberthranes. Löst man auch nur einen einzigen Tropfen desselben in ungefähr 19 Tropfen Schwefelkohlenstoff und giebt einen Tropfen conc. Schwefelsäure zu, so nimmt die Auflösung eine ganz prachtvoll violette, sehr rasch in braun übergehende Farbe an. Hierin liegt, wie es scheint, ein sehr wohl brauchbarer diagnostischer Charakter des Thranes; wenigstens fand ich das Verhalten anderer Oele unter denselben Umständen ganz abweichend. Bruchtheile eines Tropfens Thran geben schon die Färbung.

Dass die fetten Oele thierischen Ursprunges sich mit concentrirten Mineralsäuren stark färben, ist längst bekannt, aber bei dem rohen bisherigen Verfahren entging dem Beobachter die Möglichkeit einer genauern Feststellung des Farbentones. Diesem Uebelstande abzuhelfen, ist der Zweck der vorstehenden Mittheilung, welche allerdings nur als ein erster Schritt in dieser Richtung zu betrachten ist und wohl weiterer Verfolgung werth sein dürfte. Ich erlaube mir zugleich, auf meine frühern bezüglichen Mittheilungen in der Schweizer. Wochenschrift 1870, pag. 96 hinzuweisen, sowie auf die Arbeiten von Cailletet, ebenda 203, und Hager, daselbst 230.

Ueber die Bestandtheile des rothen Fingerhuts,

(Digitalis purpurea L. Fam. Scrophularineae R. Br.).

Von Dr. Hermann Ludwig, a. Prof. in Jena.

(Fortsetzung).

G. F. Walz, über Digitalis purpurea (Neues Jahrbuch für Pharmacie 1858, IX. 302 — 315) giebt weitere Mittheilungen über Digitasolin, (dessen Namen er jetzt in Digitalin umtauft), über Digitalin (dessen Namen er nun in Digitaletin verwandelt) und über Digitalicrin (für welches er nun den Namen Digitalacrin gebraucht).

Es muss hier erwähnt werden, dass ich im Jahre 1855 (man vergleiche Archiv d. Pharmacie 1855, Bd. 82, S. 138,

Digitized by Google

H. Ludwig's Mittheilung über die Einwirkung verdünnter Säuren auf eine Reihe von Bitterstoffen), mit einem Digitalin, vom Herrn Dr. Walz in Speyer Septbr. 1848 dem chem. pharm. Institute zu Jena verehrt, Versuche angestellt habe, welche ergaben, dass dasselbe beim Kochen mit verdünnter Salzsäure sich unter Abscheidung grüner Flocken*) spalten liess und dass dabei Krümelzucker sich bildete. Jenes Digitalin war ein trockenes kaum etwas gelblich gefärbtes Pulver, von stark bitterem, lange anhaltenden und ein Gefühl von Lähmung der Zunge hinterlassenden Geschmack.

Ferner ist hier zu bemerken, dass Herr Prof. Delffs (im N. Jahrb. f. Pharmacie 1858, IX., 25) mit Digitalin, welches ihm von G. F. Walz übergeben worden war, einige Versuche anstellte; er sagt darüber: „Das Digitalin, wie es schon seit Jahren von Walz im Grossen dargestellt und in den Handel gebracht wird, besitzt eine schwach gelbliche Farbe und löst sich verhältnissmässig leicht in Alkohol, Eigenschaften, welche dem reinen Digitalin nicht zukommen. Nach manchen vergeblichen Versuchen, dieses Digitalin zu reinigen, bin ich bei nachfolgendem Verfahren stehen geblieben, wenngleich die Quantität des Rohproducts dadurch stark decimirt wird. Es besteht darin, das rohe Digitalin mit so viel kaltem Weingeist von 70 % in Berührung zu bringen, dass das Gemisch die Consistenz eines dünnflüssigen Breies annimmt, diesen auf dem Filter abtropfen zu lassen, und mit kleinen Antheilen Weingeist von 70% so lange auszuwaschen, bis das Ablaufende, auch in dickeren Schichten, ungefärbt erscheint. Durch diese Behandlung wird ein beigemengter harziger Stoff entzogen, welcher die Löslichkeit des Digitalins im Weingeist bedeutend erhöht; nach Entfernung desselben löst man das auf dem Filter zurückbleibende Digitalin in siedendheissem Weingeist von 80 bis 85%, von welchem eine verhältnissmässig sehr grosse Menge nöthig ist, und filtrirt mit Hülfe eines Wasserbad-

---

*) Jene Flocken lösten sich mit prächtig kirschrother Farbe in conc. Schwefelsäure. (*H. L.*)

Digitized by Google

Trichters, worauf sich das reine Digitalin in leichten blendendweissen Flocken beim Erkalten abscheidet. In der kalten weingeistigen Mutterlauge bleibt nur eine sehr geringe Menge Digitalin zurück. Unter dem Mikroskop erscheint das Digitalin als eine gleichmässige aus rundlichen Körnern bestehende Masse, deren Durchmesser dem der menschlichen Blutkörperchen nahe kommt.

Zwei Elementaranalysen ergaben, dass 100 Th. Digitalin, bei 100° C. getrocknet enthielten

	gefunden I.	gefunden II.	berechnet
C	= 59,16	59,00	C^{22} = 59,19
H	= 8,62	8,75	H^{19} = 8,52
O	= 32,22	32,25	O^{9} = 32,29
	100,00	100,00	100,00.

Die aufgestellte Formel betrachtet Delffs einstweilen als eine empirische.

Das Wasser, welches das Digitalin beim Trocknen im Wasserbade verliert, scheint bloss hygroskopisch anzuhaften.

Da das Digitalin durch kein anderes Reagens, als durch Gerbstoff gefällt wird, so versuchte Delffs, die Formel durch die Spaltungsproducte des Digitalins zu controliren. Er fand dabei, dass das Digitalin beim Kochen mit verdünnter Salzsäure eine Flüssigkeit liefert, in welcher sich durch die Trommer'sche Probe Zucker nachweisen lässt. Allein die Zersetzung des Digitalins geht auf diesem Wege sehr träge von statten und es scheint Delffs fast, als ob der Sauerstoff der Atmosphäre bei dieser Zersetzung des Digitalins mit thätig wäre.

Auch scheidet sich bei diesem Verfahren kein festes Nebenproduct aus, so dass das Digitalin, wenn es überhaupt zu den Glykosiden (Sacharogenen) gehört, seine Eigenthümlichkeiten darbietet.

G. F. Walz' Mittheilungen (1858, a. a. O.): Wenn man das Digitalin des Handels aus dem getrockneten Kraute auf die von mir früher angegebene Weise darstellt, so erhält

Digitized by Google

man eine gelbliche Masse, die nach dem Zerreiben ein gelblich weisses Pulver darstellt. Dieses Präparat wird von sehr vielen Aerzten wegen seiner ausgezeichneten Wirksamkeit gerühmt und von dieser Qualität habe ich selbst in den letzten 2 Jahren gegen 50 Unzen abgegeben. Dieses Digitalin ist aber kein reiner Körper, sondern ein Gemisch verschiedener Stoffe.

Behandelt man es nemlich mit reinem Aether, so färbt sich dieser gelb und löst mehre Proc. eines Stoffes auf, welcher harzartiger Natur ist und einen scharfen bitteren Geschmack besitzt (Digitalacrin). Der in Aether unlösliche Theil wird nach Entfernung des Aethers mit Wasser behandelt, es löst sich Digitasolin (jetzt Digitalin genannt) und es bleibt der früher Digitalin jetzt Digitaletin genannte Körper ungelöst.

1) Digitasolin, nun Digitalin genannt (Walz 1858).

Die wässrige Auflösung, welche einen höchst bitteren Geschmack besitzt und den grössten Theil des Rohdigitalins in sich aufgenommen hat, wird nun entweder mit Thierkohle so weit als möglich entfärbt und zur Trockne verdampft, oder, was vorzuziehen, nochmals mit Tannin gefällt. Der erhaltene, durch Erwärmen in Harz verwandelte Niederschlag wird in Alkohol gelöst und so lange mit Bleiessig unter Umschütteln versetzt, bis aller Gerbstoff gefällt ist, aus dem Filtrat die vorhandene Spur von Bleioxyd durch HS gefällt und der freien Verdunstung überlassen. Nach dem Austrocknen bleibt das Digitasolin (nun Digitalin) als eine amorphe gelbliche Masse zurück.

Im Mittel von 3 Elementaranalysen erhielt Walz

gefunden	berechnet
C = 55,20	C^{56} = 55,26
H = 7,90	H^{48} = 7,90
O = 36,90	O^{28} = 36,84
100,00	100,00.

Digitized by Google

Früher hatte Walz im Digitasolin gefunden C = 55,95 H = 8,12 O = 35,93 % (dasselbe war nach Walz eigenem Geständniss noch nicht frei von Digitalin gewesen).

Spaltung des Digitasolins (nun Digitalins).

Durch Kochen desselben mit verdünnter Schwefelsäure entsteht starke Trübung durch Abscheidung eines harzigen Gemenges und in der Auflösung lässt sich durch Trommers Probe Zucker nachweisen.

Der Niederschlag wird durch Waschen mit Wasser von aller Säure befreit, in Alkohol gelöst und mit basisch essigs. Bleioxyd digerirt, wodurch die Lösung entfärbt wird. Beim freien Verdunsten trocknet die Lösung zu einer blumenkohlartigen Masse ein, ohne deutliche Krystallisation. Das trockne Pulver giebt an absoluten Aether den grössten Theil ab; nach dem Verdampfen der gelben äther. Lösung bleibt eine gelbe nicht bittre, aber kratzend schmeckende Substanz zurück (Digitaliretin). Der in Aether unlösliche Theil wurde wieder in Alkohol aufgenommen und es trocknete diese Lösung zu einer wenig schmeckenden gelblichen glänzenden Masse ein. (Paradigitaletin).

Das Digitaliretin ist eine gelblichweisse pulvrige Masse, die schon bei 60° C. wie ein Harz schmilzt, in conc. Schwefelsäure sich mit rothgelber Farbe löst, die durch $KO,2CrO^3$ keine Farbenänderung erleidet.

Conc. Salzsäure wirkt nicht lösend darauf ein.

Conc. Salpetersäure löst zu dunkel goldgelber Flüssigkeit.

Aetzkali und Ammoniak wirken nicht lösend.

Das Mittel von 2 Elementaranalysen ist

gefunden	berechnet
C = 72,10	C^{32} = 72,18
H = 9,81	H^{26} = 9,77
O = 18,09	O^6 = 18,05
100,00	100,00.

Das Paradigitaletin ist in Wasser und Aether unlöslich, löslich in Weingeist; diese Lösung schmeckt schwach harzartig und wird durch Wasser in weissen Flocken gefällt.

Digitized by Google

Es ist bei 100°C. noch unverändert; in höherer Temp. schmilzt es, verkohlt und verbrennt dann.

In conc. Schwefelsäure löst es sich anfangs mit bräunlicher, später schön rother Farbe; beim Verdünnen mit Wasser fällt es in grünlichen Flocken wieder heraus. Salzsäure wirkt wenig darauf ein. Salpetersäure löst es roth; mit Wasser verdünnt entsteht weisse Trübung mit Niederschlag.

Aetzkalilauge löst es in der Wärme; beim Ansäuren fällt es in gelblich weissen Flocken wieder heraus. Ammoniak ist ohne Einwirkung.

Das Mittel von 2 Verbrennungsanalysen ist

gefunden	berechnet
C = 64,54	C^{44} = 64,39
H = 8,30	H^{34} = 8,39
O = 27,16	O^{14} = 27,22
100,00	100,00.

Die Spaltung des Digitasolins (nun Digitalins) geht nach der Gleichung vor sich

$$C^{56}H^{48}O^{28} + 2\,HO = C^{32}H^{26}O^{6} + 2\,C^{12}H^{12}O^{12}$$

Digitasolin (nun Digitalin) + Wasser = Digitaliretin + Zucker.

Die Erklärung der Bildung des Paradigitaletins siehe später beim Digitaletin (dem frühern Digitalin).

Walz dringt darauf, dass das Digitasolin (jetzt Digitalin) von den Aerzten angewandt werde; Beobachtungen des Prof. Dr. Kussmaul sprechen für die Wirksamkeit desselben.

2) Digitalin früher (jetzt Digitaletin Walz 1858).

Durch seine Unlöslichkeit in Wasser und Schwerlöslichkeit in kaltem Alkohol ausgezeichnet. Prof. Delffs ermittelte für diesen Stoff die Formel $C^{22}H^{19}O^{9}$, welche Formel Walz verdoppelt, also $C^{44}H^{38}O^{18}$ schreibt.

Beim längeren Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (24 Stunden lang fortgesetzt. Kochen) zerfällt das Digitaletin in Zucker und Digitaliretin; auch hier entsteht als Nebenproduct Paradigitaletin.

Digitized by Google

Die Zersetzungsgleichungen sind:

I. $C^{44}H^{38}O^{18} - 4\,HO = C^{44}H^{34}O^{14}$

Digitaletin — Wasser = Paradigitaletin.

II. $C^{44}H^{38}O^{18} = C^{32}H^{26}O^{6} + C^{12}H^{12}O^{12}$

Digitaletin = Digitaliretin + Zucker.

Nach Walz entsteht bei den üblichen Darstellungsmethoden des Digitalins aus diesem stets ein Theil Digitaletin unter Abspaltung von Zucker.

3) Digitalacrin (ein Gemenge aus 2 scharfen Stoffen und fetten Substanzen. Walz 1858).

Dieser durch Löslichkeit in Aether charakterisirte Bestandtheil des Rohdigitalins stellt eine bräunliche krümliche Masse dar, vom Ansehen des Honigs und besitzt einen stark bitteren, aber mehr scharfen Geschmack. Die weingeistige Lösung wird durch Thierkohle nur wenig entfärbt, aber durch Digestion mit Bleiessig wird ein grosser Theil des Farbstoffes entfernt. Die jetzt nur weingelbe Lösung besitzt einen so scharfen Geschmack, dass eine Spur davon, auf die Zunge gebracht, eine ätzende Wirkung übt, im Schlunde noch sehr lange ein kratzendes Gefühl hinterlässt und denselben stark austrocknet. Beim Verdampfen des Weingeists bleibt eine goldgelbe Masse von harzartigem Ansehen und eigenthümlichem angenehmen Geruch. Durch Digestion mit Wasser wird ein sehr geringer Theil aufgelöst, das Wasser nimmt einen scharfen, bitteren und brennenden Geschmack an und hinterlässt beim Verdampfen eine harzartige Masse.

a) Digerirt man das so gereinigte Digitalacrin mit Wasser, dem einige Procente Ammoniak zugesetzt worden sind, so färbt sich dieses braun und löst einen Theil unter Abscheidung weisser Flocken (Digitaloïnsäure und scharfer Stoff B) auf. Man setzt das Auswaschen mit ammoniak. Wasser so lange fort, als dieses etwas aufnimmt (es löst sich der scharfe Stoff A und Digitalinfett) und sammelt den unlösl. Theil auf einem Filter.

Digitized by Google

Wäscht man nun diesen Rückstand mit kaltem Weingeist aus, so bleibt auf dem Filter eine glänzende weisse Masse, welche sich in kaltem Weingeist kaum löst, dagegen in kochendem und daraus beim Erkalten in perlmutterglänzenden weissen Blättchen herausfällt (Digitaloïnsäure). Unter dem Mikroskope erscheinen diese Krystalle als schiefe rhomboidische Säulen, deren stumpfe Höhekanten abgestumpft sind. Die Mutterlauge liefert beim Verdampfen noch eine kleine Menge von Krystallen.

Die kalte weingeistige Lösung erleidet durch Wasserzusatz eine starke weisse Trübung und nach einiger Zeit bilden sich am Boden des Gefässes abermals weisse Kryställchen. Die darüber stehende etwas milchige Flüssigkeit schmeckt scharf und bitter; mit Thierkohle wird sie ziemlich entfärbt. Destillirt man den Weingeist ab, so erstarrt der Rückstand zu weisser Gallerte. In derselben findet sich neben dem krystallisirbaren Stoffe noch eine durch Bleizucker fällbare Harzsäure. Die Gallerte wurde desshalb in Alkohol gelöst und mit weingeist. Bleizuckerlösung ausgefällt. Aus der davon abfiltrirten Flüssigkeit wurde das Blei durch HS entfernt und der Weingeist verdampft, wobei man noch wenig Krystalle erhielt; beim Verdünnen mit Wasser schied sich eine grosse Menge weisser Flocken aus, die sich gallertartig zusammenzogen, während die noch scharfe Mutterlauge braungefärbt ablief. Nach dem Trocknen stellte die anfängl. weisse Gallerte eine bräunliche Masse dar; abermals in heissem Alkohol gelöst erstarrte die Lösung beim Erkalten zu einer scharfschmeckenden Gallerte, ohne dass sich Krystalle abschieden.

Ein Versuch durch Digestion mit Aetzkalilauge eine Trennung zu bewerkstelligen führte zum Ziele: Es wurde das Ganze mit Kalilauge digerirt und so lange ausgewaschen, als sich noch etwas darin löste. Die alkalische Flüssigkeit war stark braun gefärbt, schmeckte brennend scharf und liess beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure blendend weisse Flocken fallen, die sich bald zu einem gelbli-

chen Harze zusammenzogen. Der in Kalilauge unlösliche Theil wurde mit Alkohol übergossen und zeigte nun sich aus atlasglänzenden Kryställchen bestehend; beim Erwärmen lösten sich dieselben in Alkohol und fielen beim Erkalten wieder heraus; auch aus der Mutterlauge wurden beim Verdunsten noch viele Krystalle erhalten.

Die ganze Mutterlauge erstarrt beim Verdampfen zu einem braunen Harze; sie enthält ausser der krystallinischen Substanz noch scharfe Stoffe. Die Krystalle erscheinen anfangs geruchlos, nehmen aber beim Aufbewahren einen eigenthümlichen Fettgeruch an.

Diese Krystalle werden von Walz Digitaloïnsäure genannt. Kraut (Gmelins Handb. d. Chem. 7. Bd. S. 470) fragt mit Recht nach dem Grunde, warum Walz diesen in Alkalien unlösl. Körper als Säure bezeichnet.

Im Mittel von 4 Elementaranalysen fand Walz für diesen Körper C = 70,86, H = 11,90, 0 = 17,24 und berechnet daraus die Formel $C^{22}H^{22}O^{4}$.*)

b) Der ammoniakalische Auszug des Digitalacrins wird mit verdünnter SO^{3} neutralisirt, wodurch ein starker weisser Niederschlag entsteht, der sich alsbald zu einer harzartigen Masse zusammenzieht; dieses Harz wird mit Wasser gewaschen, dann in Weingeist gelöst, was leicht vor sich geht. Die Lösung besitzt einen sehr scharfen Geschmack, wird mit Wasser verdünnt milchweiss, ohne bei mehrtägigem Stehen eine Scheidung zu zeigen. Mit Thierkohle behandelt, wird die Farbe nur wenig blässer und beim Verdunsten bleibt eine Harzmasse zurück. Alle Flüssigkeit wurde mit weingeistiger Bleizuckerlösung gefällt, der Niederschlag mit Weingeist ausgewaschen, mit solchem angerieben und durch HS zersetzt. Das noch immer etwas gelbgefärbte Filtrat schmeckte sehr scharf und liess bei freiem Verdampfen in kleinen Mengen weisse schuppige Krystalle zurück, die

*) Die Digitaloïnsäure von Walz hat viel Gemeinschaftliches mit der Digitalose von Homolle u. Quevenne.

schon bei gelindem Erwärmen zu einem Oele schmelzen (Digitaloïn). Zwei Elementaranalysen führten zu der procentischen Zusammensetzung:

$$C = 72{,}91\,\%\quad H = 11{,}33 \text{ und } O = 15{,}76\,\%,$$

woraus Walz die Formel $C^{25}H^{23}O^{4}$ berechnet =

$$C^{3}H^{2}O, C^{22}H^{21}O^{3}.$$

Die vom Bleizuckerniederschlage abfiltrirte Flüssigkeit besass noch stark gelbe Farbe und einen scharf bitteren Geschmack, trübte sich mit Wasser milchig, ohne vollständige Scheidung; beim Verdunsten blieb eine klare Harzmasse zurück. Als die ganze Menge in Weingeist gelöst und der freien Verdunstung überlassen wurde, setzten sich stets am Boden des Gefässes dicke gelbrothe ölige Tropfen ab, während die Flüssigkeit vollkommen klar blieb. Am Rande des Gefässes bildeten sich warzenartige Gruppen, die unter dem Mikroskop jedoch nur aus Harzkügelchen gebildet erschienen. Nach völligem Verdunsten des Weingeists blieb eine gelbliche Masse von starker Honigconsistenz. Sie löste sich nicht im Wasser, ertheilte demselben aber saure Reaction und einen sehr scharfen Geschmack. Im Alkohol löste sie sich leicht auf ebenso im Aether. Auf Platinblech verbrannte sie ohne Rückstand.

Dieses Alphadigitalacrin (Digitalisschärfe A) bildet beim Erwärmen einen Rauch von eigenthümlichen Geruch; es färbt sich mit conc. Schwefelsäure schwarzbraun; Salzsäure löst es in der Wärme mit olivengrüner Farbe, Wasser trübt diese Lösung stark. Starke Salpetersäure löst es mit brauner Farbe; Wasserzusatz trübt auch diese Lösung.

Aus zwei Elementaranalysen berechnet Walz für das *α* Digitalacrin die procentische Zusammensetzung:

$$C = 68{,}18,\ H = 9{,}61,\ O = 22{,}21 \text{ Procent.}$$

Bei Berechnung einer Formel schwankt er zwischen $C^{40}H^{34}O^{10}, C^{32}H^{28}O^{8}$ und $C^{25}H^{23}O^{6}$. (Neues Jahrb. f. Pharm. 1858, X, 325.).

c) Der in Aetzkalilauge lösliche Antheil des Digitalacrins, welcher durch verdünnte SO^{3} gefällt worden

Digitized by Google

war, wurde in Weingeist gelöst, die braune Lösung längere Zeit mit gereinigter Thierkohle in der Wärme behandelt, wodurch sie sich nur wenig heller färbte. Beim Verdünnen wurde sie milchig, aber nur sehr langsam schieden sich am Boden des Gefässes ölartige Tropfen ab, ohne alle Krystallisation. Nach dem freien Verdunsten alles Weingeists blieb eine gleichförmige gelbliche Masse, bei gewöhnl. Temperatur brüchig, ja pulverisirbar; beim Erwärmen auf 100° C. wird sie flüssig und geht dann nur langsam wieder in ihre frühere Form zurück.

Im Wasser ist diese Harzsäure (Betadigitalacrin, Digitalisschärfe B) fast unlöslich, sie ertheilt demselben aber eine saure Reaction und einen brennenden Geschmack. In Alkohol und in Aether ist sie leicht löslich; auch beim Verdunsten der äther. Lösung hinterbleibt sie amorph. Sie wird von conc. Schwefelsäure braun gefärbt, von Salzsäure theilweise mit olivengrüner Farbe, von Salpetersäure mit gelber Farbe gelöst. Aus 2 Verbrennungen geht die Zusammensetzung hervor:

$$C = 65{,}89,\ H = 9{,}73,\ O = 24{,}38 \text{ Proc.}$$

Walz schwankt zwischen den Formeln:

$$C^{40}H^{35}O^{11}, C^{40}H^{34}O^{11}, C^{32}H^{29}O^{9} \text{ und } C^{25}H^{23}O^{7}.$$

Bei Annahme der letzten Formel hat man folgende Beziehungen:

$C^{25}H^{23}O^{4}$ = Digitaloïn (Digitalinfett).

$C^{25}H^{23}O^{6}$ = Alphadigitalacrin (α Digitalacrin, Digitalisschärfe A).

$C^{25}H^{23}O^{7}$ = Betadigitalacrin (β Digitalacrin, Digitalisschärfe B).

$C^{22}H^{22}O^{4}$ = Digitaloïnsäure. (Walz, N. Jahrb. Pharm. 1858, X, 326.).*)

Man vergleiche auch L. Gmelin's Handb. d. Chemie, 7. Bd. herausgeg. v. Dr. Karl Kraut, 4. Aufl. 1862, S. 469—472.

---

*) Auch mit dem Digitaliretin $C^{32}H^{26}O^{6}$ lassen sich die beiden Schärfen vergleichen, es ist nemlich α Digitalacrin = $C^{32}H^{28}O^{8}$ und Betadigitalacrin = $C^{32}H^{29}O^{9}$ nur durch + 2 HO und + 3 HO von Digitaliretin unterschieden.

G. F. Walz' Schlussbemerkungen zur Bereitung des Digitalins. (N. Jahrb. f. Pharm. 1858, X, 319—324.):

„Seitdem mir das Wesen des Digitalins und seiner Zersetzungsproducte etwas klarer geworden sind, versuchte ich anderweitige Darstellungsmethoden als meine bisherigen und griff zunächst nach der Vorschrift von G. C. Wittstein (dessen Anleitung zur Darstellung und Prüfung chem. und pharmaceut. Präparate. 3. Aufl. 1857. S. 321.): Eine beliebige Menge gröblich gepulverter Blätter der Digitalis purpurea digerire man mit dem 8fachen Gewichte Weingeists von 80% einige Tage hindurch bei gewöhnl. Temp., presse aus, wasche den Rückstand noch mit etwas Weingeist nach, filtrire die vereinigten Flüssigkeiten, ziehe davon in einer Retorte den grössten Theil des Weingeists wieder ab, verdunste den Inhalt der Retorte im Wasserbade zur Consistenz eines gewöhnl. Extracts und behandele dasselbe mit einer Mischung von 1 Th. conc. Essigsäure und 30 Theilen Wasser im Wasserbade. Die essigsaure Lösung schüttele man mit durch Salzsäure gereinigter Thierkohle, filtrire die Kohle ab, neutralisire das Filtrat mit Ammoniak, fälle es mit einer wässrigen Auflösung der Gerbsäure, sammle den Niederschlag auf einem Filter, wasche ihn etwas aus, reibe ihn hierauf mit etwa $1/_6$ seines Gewichts feingepulvertem Bleioxyd zusammen und lasse im Wasserbade austrocknen.

Die trockne Masse reibe man fein, ziehe sie bei gewöhnlicher oder nur wenig erhöhter Temp. mit Weingeist von 90% aus, filtrire, schüttele das Filtrat mit Thierkohle und verdunste es langsam im Wasserbade. Wenn aller Weingeist entfernt und der Rückstand beinahe trocken geworden ist, spüle man ihn ein paar Mal mit reinem Wasser ab,*) lasse ihn vollends austrocknen, zerreibe ihn,

*) Bei diesem 2maligen Abspülen mit reinem Wasser muss aber das im Wasser leicht lösliche Digitasolin, welches Walz zuletzt Digitalin nennt und den Aerzten als Hauptpräparat der Digitalis empfiehlt, verloren gehen. *H. L.*

schüttele ihn mit Aether, löse ihn nach dem Abgiessen des Aethers in warmem Weingeist von 90% und lasse die Lösung langsam verdunsten. Die Ausbeute soll etwa $^1/_{80}$ bis $^1/_{70}$ vom Gewicht der trocknen Digitalisblätter betragen. Wittstein giebt an, das reine Digitalin sei weiss, löse sich in 2000 Theilen kaltem, 1000 Th. heissem Wasser 288 Th. Aether von 0,75, in 1250 Th. Aether von 0,726 spec. Gew., leicht im Weingeist.

Walz erwähnt, dass er schon früher nach Wittstein's Vorschrift gearbeitet aber sehr unbefriedigende Ausbeute erhalten habe, nemlich anstatt 1,25 bis 1,42% nur 0,7 bis 0,8% Digitalin aus trocknen Digitalisblättern. Er sei desshalb in folgender abgeänderten Weise vorgegangen:

Es wurden 50 Unzen frisch getrocknete Digitalisblätter gröblich zerstossen und durch Weingeist vollständig erschöpft. Die weingeistigen Auszüge wurden nun sogleich mit basisch essigsaurem Bleioxyd geschüttelt. Hierdurch wurde viel Farbstoff, namentlich das Chlorophyll entfernt; aus der nur gelbgrün gefärbten Tinctur entfernte man durch HS das Bleioxyd. Der Weingeist wurde abdestillirt, der Rückstand mit Aether so lange behandelt, als dieser noch etwas aufnahm; das darin Unlösliche wurde mit Wasser ausgezogen und aus diesem Auszuge, welcher fast alle Bitterkeit in sich schloss, das Digitalin, oder besser die Digitalisbitterstoffe durch in Wasser gelöstes reines Tannin gefällt. Der gewaschene Gerbstoffniederschlag, in Alkohol aufgelöst und durch Bleiessig zersetzt, liess einen beinahe weissen Rückstand, welcher an Aether weder Digitalacrin, noch Digitaloïn (Digitalisfett) abgab. Die erhaltenen Bitterstoffe bestanden aus 150 Gran Digitalin (früheres Digitasolin, leicht lösl. in Wasser) und 40 Gran Digitaletin (frühern Digitalin, höchst schwer löslich in Wasser).

In dem in Wasser unlöslichen Theile des Weingeistextractes fand sich noch rückständiger Bitterstoff und viel Chlorophyll, nebst etwas Schärfe (Digitalacrin) und Gerbstoff.

Der starke Bleiessigniederschlag, welcher erhalten worden war, wurde mit Wasser angerieben, durch HS zersetzt. Im wässrigen Filtrate fand sich nur wenig Farbstoff, dagegen gab das erhaltene Schwefelblei mit Weingeist digerirt, eine braune Tinctur, welche beim Verdunsten viel Gerbstoff hinterliess, der ausgetrocknet an Aether etwas Digitalacrin und Digitaloïn abgab.

Der ätherische Auszug des Weingeistextractes besass schön grüne Farbe. Mit Wasser öfters ausgewaschen, gab er noch Bitterstoff an das Wasser ab, dessen Menge 5 Gran betrug. Schlagen wir den Verlust beim Arbeiten ebenfalls auf 5 Gran an, so ergiebt sich ein Gehalt an Bitterstoffen (an Digitalin und Digitaletin) von 0,85 Proc.“ Walz bezweifelt, dass dieser Unterschied an Ausbeute in der Verschiedenheit des Digitaliskrautes gesucht werden dürfe.

G. F. Walz's Versuch, die Bitterstoffe der Digitalis unter möglichster Vermeidung der Wärme zu isoliren (a. a. O. S. 321.).

30 Grm. der vorsichtig getrockneten, dann gepulverten Blätter wurden durch Aether erschöpft, wozu man viel dess. bedurfte, weil das Chlorophyll nur langsam vollständig ausgezogen wurde. Der äther. Auszug war fast geschmacklos, besass namentl. weder Bitterkeit, noch Schärfe, und liess nach dem freien Verdunsten des Aethers ein sehr schön grün gefärbtes Harz zurück, welches an Wasser bei längerer Digestion nichts abgab.

Das durch Aether erschöpfte Digitalispulver wurde jetzt mit gewöhnl. Weingeist vollständig ausgezogen, so dass die letzten Antheile geschmacklos abliefen. In diesem grünbraunen Auszuge erzeugte weingeistige Bleizuckerlösung einen starken gelbgrünen Niederschlag; das Filtrat erschien beinahe farblos und war von sehr bitterem Geschmack.

Nachdem das überschüssige Bleioxyd durch HS ausgefällt und das Filtrat mit Thierkohle behandelt worden war, wurde es über conc. Schwefelsäure der freien Verdunstung überlassen. Nachdem etwa die Hälfte des Weingeists verdunstet

Digitized by Google

war, bildeten sich allerwärts am Becherglase opalartige Warzen mit deutlicher Krystallisation die sich bald so vermehrten, dass das ganze Gefäss davon überzogen war, ein grosser Theil der Ausscheidungen erschien in der Flüssigkeit suspendirt. Als die Bildung dieser Ausscheidungen beendet schien, wurden sie abfiltrirt und getrocknet. Sie wogen 0,130 Grm. (= 0,433 Proc.) und verhielten sich wie Digitaletin (d. i. das frühere schwerlösl. Digitalin). Die Mutterlauge wurde über conc. Schwefelsäure weiter der Verdunstung überlassen. Es blieb nach 14 tägigem Stehen eine lichtweingelb gefärbte Flüssigkeit, aus welcher sich keine Warzen mehr abschieden. Ihre Consistenz war die eines dünnen Syrups, ihr Geschmack immer derselbe, stark bitter.

Beim Abdampfen einer Probe im Wasserbade blieb eine bräunliche amorphe Masse zurück, die sich wieder vollständig im Wasser löste. Reagentien blieben ohne Einwirkung; nur Tannin, in Wasser gelöst, erzeugte starke weisse Flocken, die sich bald als Harz zu Boden setzten. Es wurde, nachdem die schwachsaure Reaction durch Soda neutralisirt worden war, alles durch Tannin ausgefällt, der Niederschlag gesammelt und getrocknet. Derselbe löste sich in Weingeist bis auf weniges auf und die Lösung, mit Bleioxydhydrat digerirt, bis aller Gerbstoff gefällt war, liess 15 Gran Digitalin (= 3,12 Proc.), welchem durch Aether nur ganz geringe Mengen von Schärfe und Fett entzogen wurden. Im Wasser waren 12 Gran löslich (Digitasolin, jetzt Digitalin) und 3 Gran unlöslich (Digitaletin, früheres Digitalin); letzteres löste sich in Alkohol auf.

Das durch Aether und Alkohol völlig ausgezogene Digitalispulver wurde nun mit kaltem Wasser übergossen. Dieses färbte sich stark grünbraun; der wässrige Auszug schmeckte nicht bitter, sondern nur wenig adstringirend scharf, hintennach süss. Durch Bleiessig wurde aus demselben aller Farbstoff gefällt, so dass eine vollkommen wasserklare Flüssigkeit blieb, in welcher Zucker (0,120 Grm.

Digitized by Google

= 0,4 Proc.) nachgewiesen wurde. Der Bleiessigniederschlag wurde unter Wasser durch HS zersetzt: in dem dunkelweingelben wässrigen Auszuge fanden sich Gummi und ein wenig des der Digitalis eigenen Gerbstoffs. Das Schwefelblei gab an Alkohol kaum etwas anderes ab, als ein wenig Schwefel.

Der oben erhaltene, mit Weingeist völlig ausgewaschene Bleizuckerniederschlag wurde mit Wasser angerieben und durch HS zersetzt; das Wasser wurde nur wenig gefärbt, war beinahe geschmacklos und enthielt nur geringe Mengen der Gerbstoffe. Der Weingeist, welcher mit dem Schwefelblei in Berührung gebracht wurde, färbte sich stark gelbroth, schmeckte aber nicht bitter, sondern nur zusammenziehend und etwas scharf; auf Zusatz von Eisenchlorid entstand stark grüne Färbung und Niederschlag. Bei freier Verdampfung trübte sich die Lösung unter Abscheidung brauner Flocken von verändertem Gerbstoff. Aether entzog demselben nur sehr geringe Mengen von Schärfe, aber Digitaloïn (Digitalisfett).

Aus dem Mitgetheilten geht hervor, dass die beiden Stoffe: Digitalin ($C^{56}H^{48}O^{28}$) und Digitaletin ($^{44}H^{38}O^{18}$) in den getrockneten Blättern der Digitalis purpurea ausgebildet enthalten sind; ferner dass durch Aether den Digitalisblättern keine Bitterstoffe entzogen werden, dass also eine rein ätherische Tinctur ohne Wirkung auf den Organismus sein muss. Aber Weingeist zieht alle Bitterstoffe so vollkommen aus, dass von wirksamen Digitalispräparaten die Rede sein kann, und die weingeistigen Auszüge Anwendung finden müssen. Es schliesst dies nicht aus, dass auch das wässrige Extract ein sehr wirksames sein kann, besonders wenn es mit Vorsicht bereitet wird, denn meine Methode, Digitalin im Grossen zu bereiten, besteht ja darin, dass die getrockneten Blätter mit kochendem Wasser ausgezogen werden; es lässt sich dem Kraute durch mehrmaliges Ausziehen alle Bitterkeit entziehen. Was die Ausbeute an Bitterstoff betrifft, so zeigt dieser Versuch im Kleinen, unter Vermeidung aller Wärme, dass gegen 3 Proc. Bitter-

Digitized by Google

stoff zu erzielen sind und dass die scharfen Stoffe wahrscheinlich Zersetzungsproducte sind (Walz 1858.).*)

G. F. Walz (Neues Jahrb. f. Pharmacie 1857, VIII, 322) fand in Digitalis lutea bei Destillation der frischen blühenden Pflanze im Destillate Valeriansäure. Im wässrigen Auszuge der Pflanze fand er Digitalin (jetzt Digitaletin genannt, darin C = 59,1 und H = 8,8%), Digitasolin (jetzt Digitalin genannt) Digitalacrin; im Bleiessigniederschlage: Harz, Farbstoff und Gerbstoff. —

Charles Gerhardt (Traité de Chimie organique, 1856 tom. IV. pag. 289) fertigt die Untersuchungen von Walz mit den Worten ab: „Mons. Walz distingue dans la digitaline brute (préparée au moyen de sousacétate de plomb et du tannin) la digitaline, la digitalicrine et la digitalosine. Nous ne reproduirons pas les expériences fort défectueuses sur lesquelles s'appuient les dénominations précédentes.“ Die Leichtfertigkeit, mit welcher französische Chemiker über deutsche Arbeiten sich hinwegsetzen und sie ignoriren, ist gerade beim Digitalin die Ursache einer heillosen Namenverwirrung geworden.

Dr. Karl Kraut, Herausgeber der Fortsetzung des Gmelin'schen Handbuch's der Chemie, hat den Walz'schen Arbeiten Gerechtigkeit wiederfahren lassen, wie man im VII. Bande dieses ausgezeichneten Werkes (1862—1866). Seite 469—472 und 1246—1253 nachlesen kann.

F. Wöhler (Grundriss der organ. Chemie, 7. Aufl. umgearbeitet von R. Fittig, 1868, S. 292) hat über Digitalin: In Digitalis purpurea. Weisse amorphe Masse, in Wasser wenig, in Alkohol leicht löslich, von intensiv bitterem Geschmack. Höchst giftig. Sehr schwierig im reinen Zustande zu erhalten und desshalb noch wenig bekannt, spaltet sich mit Schwefelsäure in Zucker und amorphes Digitaliretin.

---

*) Da sich diese scharfen Stoffe aber im Extract aus frischem Kraute finden, so ist eher anzunehmen, dass sie im trocknen Kraute im verharzten Zustande vorhanden sind.

Digitized by Google

Kosmann, Apotheker in Ribeauvillé (Elsass, Dep. Haut-Rhin, Arr. Colmar), (Journ. d. Connaissances médical. prat. 1845, Novbr. pag. 67. Daraus im pharmac. Centralblatt 1846, S. 140—142; Berzelius Jahresbericht 1848, XXVII, 293 aus Journ. Pharm. Chim. IX, 295. Arch. Pharm. 1846, II. R. Bd. 47, S. 188), stellte aus 1060 Grm. der im Juni getrockneten Blätter von Digitalis purpurea das Digitalin nach der Vorschrift von Homolle dar, indem er dieselben in einem Verdrängungsapparate mit kaltem Wasser erschöpfte, dann mit Bleiessig fällte und das Filtrat, um es von Blei und Kalk zu befreien, mit kohlensaurem Natron, so wie zur Entfernung von Magnesia mit phosphors. Natron-Ammoniak versetzte. Gerbsäure brachte in der filtrirten Flüssigkeit einen Niederschlag hervor, der durch PbO zersetzt, schönes Digitalin mit den von Homolle angegebenen Eigenschaften lieferte. —

Der durch Bleiessig erzeugte Niederschlag wurde ½ Stunde lang mit wässrig. kohlensauren Natron gekocht, die braune filtrirte Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und der dadurch entstandene Niederschlag gewaschen, getrocknet und mit Weingeist von 85° behandelt. Die weingeistige Lösung hinterliess beim Verdampfen einen mit Krystallen gemengten Rückstand, aus welchem Aether ein grünes Oel auszog, während er einen Körper A ungelöst liess.

Das grüne Oel erstarrte nach einigen Stunden zu einer körnig krystallinischen Masse von bitterem, ekelhaften und scharfen Geschmack, auf der Spitze der Zunge beissend und von angenehmem aromatischen Geruch. Diese Substanz macht auf Papier Fettflecken, löst sich leicht in Weingeist und im Aether, röthet in der alkohol. Lösung Lackmuspapier, fällt eine alkoholische Lösung von essigsaurem Bleioxyd in grünen Flocken, ebenso schwefels. Kupferoxyd und salpeters. Silberoxyd. Das Oel löst sich in Aetznatron und kohlens. Natron, in letzterem unter Entwickelung von Kohlensäure und wird daraus auf Zusatz von Säuren in grünen Flocken gefällt. Es besitzt

Digitized by Google

demnach alle Eigenschaften der Fettsäuren, und Kosmann schlägt für dasselbe den Namen acide digitoleïque (Digitoleïnsäure, kürzer Digitolsäure) vor.

Die Digitolsäure krystallisirt in körnig oder sternförmig vereinigten, grüngefärbten Nadeln, schmilzt bei 30° C., löst sich sehr schwer in Wasser und hat eine geringe Sättigungscapacität.

Digitolsaure Alkalien sind löslich in Wasser und ihre Lösungen schäumen wie Seifenwasser. Die Salze der Digitolsäure mit Erdalkalien und Metalloxyden sind unlöslich und in der Wärme pflasterartig. (Kosmann).

Der vom Aether ungelöste Körper A wurde mit kochendem Wasser behandelt, welches einen Extractivstoff auszog und weisse Flocken hinterliess, die durch ein Filter getrennt, gewaschen und mit kochendem Weingeist behandelt wurden, aus welchen sich eine schuppige krystallinische etwas scharfschmeckende Substanz absetzte, unlöslich in Aether, schwerlösl. in Wasser. Aus ihrer Lösung in Weingeist wird sie durch Wasser in weissen Flocken gefällt. Die wässrige Lösung giebt Fällungen mit Bleizucker und Bleiessig, nicht mit Fe^2Cl^3, nicht mit AgO,NO^5. Auf Lackmuspapier wirkt sie nicht ein. In der Hitze verbreitet sie weisse Dämpfe und verbrennt ohne Rückstand. Kosmann benennt diese Substanz vorläufig Digitaline. (Kosmann, pharm. Centralblatt 1846, S. 141.). Berzelius' Jahresbericht XXVII, 480 bezeichnet dieselbe irrthümlich als Salicin.

Das rohe Digitalin von Homolle enthält auch etwas Digitolsäure. Bei Behandlung desselben mit alkoholhaltigem Aether lösen sich Digitalose, Digitaline und Digitolsäure. Das Aetherextract mit 60grädigem Weingeist behandelt giebt an diesen nur Digitaline ab, während Digitalose und Digitolsäure ungelöst bleiben. Man trocknet diese, streicht die Masse auf Filtrirpapier in dünner Schicht und lässt bei 40°C. stehen. Die Digitolsäure dringt in das Papier und kann daraus durch Aether ausgezogen werden. (Homolle und Quevenne Mém. s. l. digitaline, pag. 59.).

Digitized by Google

Kosmann (Journ. d. Chim. méd. 3. Sér. II. 372; Berzelius' Jahresb. XXVII, 479; Pharm. Centralblatt 1846, 141) hat aus der blühenden Digitalis parviflora (D. lutea L.) nach der Homolle'schen Bereitungsmethode Digitalin dargestellt und die Eigenschaften desselben mit den von Homolle angegebenen übereinstimmend gefunden. Als er später die frischen Blätter von Pflanzen anwandte, von denen die Blumen abgefallen waren und welche anfingen Samen anzusetzen, so bekam er ebenfalls Digitalin, aber gemengt mit einem Verwandlungsproduct davon, welches noch einen grossen Theil der Eigenschaften des Digitalins besass, aber in Wasser löslich war. Es gab mit HCl dieselbe smaragdgrüne Farbe wie Digitalin, und das Einnehmen eines einzigen Milligrammes davon verminderte die Anzahl der Pulsschläge von 75 auf 50 in der Minute. Kosmann glaubt, dass diese Veränderung in der Pflanze während des Ansetzens der Samen stattgefunden habe.

Kosmann hat (Journ. Pharm. 3. XXXVIII, 1—19; Chem. Centralblatt 1861, 109; Wittsteins Vierteljahrsschrift X, 234; Kopp-Will's Jahresb. f. 1860, S. 559; L. Gmelin's Handb. d. Chemie 1866, VII, 1254) ohne Erwähnung früherer Arbeiten, so namentlich der Analysen von Walz und der Angaben von H. Ludwig über die Spaltung des Digitalins unter Bildung von Zucker etc. eine Abhandlung über das Digitalin und dessen Zersetzungsproducte veröffentlicht. Nach ihm hat das bei 100° C. getrocknete Digitalin (über Darstellung und Eigenschaften dess. ist Nichts angegeben, wahrscheinlich das Homolle'sche Präparat) die Zusammensetzung $C^{54}H^{45}O^{30}$ (gefunden im Mittel bei 100° C. C = 52,70, H = 7,52 O = 39,78 Proc.). Das lufttrockne Digitalin verliert bei 100° C. 10,07% Wasser, ohne weitere Veränderung und ist dann sehr hygroskopisch. Es ist stickstofffrei.

Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird es gespalten in niederfallendes Digitaliretin $C^{30}H^{25}O^{10}$ und gelöst bleibenden gährungsfähigen Zucker, nach der Gleichung:

$$C^{54}H^{45}O^{30} + 4\,HO = C^{30}H^{25}O^{10} + 2\,C^{12}H^{12}O^{12}.$$

Digitized by Google

100 Th. Digitalin gaben im Mittel 57,41 Th. Zucker und 46,67 Th. Digitaliretin. Beim Kochen entwickelt sich Geruch nach Digitalis. Das Digitaliretin = $C^{30}H^{25}O^{10}$ (gefunden im Mittel C = 63,23, H = 8,41, O = 28,36 Proc.) bildet glänzende Blättchen, die bei 169°C. ohne weitere Veränderung zu schmelzen beginnen. Röthet Lackmus schwach, schmeckt bitter,*) löst sich kaum in Wasser, aber ertheilt ihm bitteren Geschmack, wenig in kaltem Weingeist, leicht in kochendem und wenig in Aether, weder in Ammoniakflüssigkeit, noch in Kalilauge. Fällt in weingeistiger Lösung Bleiessig krystallinisch, ferner Eisenvitriol, Kupfervitriol und Silberlösung.

Beim Kochen löst sich Digitalin in mässig verdünnter Natronlauge unter Umwandlung in Digitalinsäure, ohne dass sich Zucker abspaltet. Zu ihrer Darstellung kocht man Digitalin mit Natronlauge von 36° Beaumé $1\frac{1}{4}$ Stunde unter Ersetzung des verdunsteten Wassers, neutralisirt fast ganz mit verdünnter SO^3, verdunstet zur Trockne, erschöpft den Rückstand mit kochendem Weingeist und verdunstet das Filtrat, wo digitalinsaures Natron anschiesst. Man zerlegt dieses mit wenig überschüssiger verdünnter SO^3, sammelt die niederfallenden Flocken und kryst. sie aus kochendem Weingeist um. (Eine andere Gewinnung siehe bei Gmelin-Kraut a. a. O.).

Die Digitalinsäure bildet in Weingeist lösliche mikroskopisch feine glänzende und durchscheinende Blättchen, von saurer Reaction, aber schwach bitterem Geschmack. Enthält bei 100°C. getrocknet C = 50,94, H = 7,54 und O = 41,52 Proc. Ihr Natronsalz enthält bei 100°C. getrocknet 14,08 Proc. NaO und krystallisirt in Rosetten. Es fällt Blei- und Silberoxydsalze.

Mit Säuren gekocht zerfällt die Digitalinsäure in Digitaliretin und Zucker. Kosmann stellt für diese Säure die Formel $C^{54}H^{48}O^{33}$ auf; sie wäre dann aus Digitalin $C^{54}H^{45}O^{30}$ durch Aufnahme von 3 HO entstanden.

*) Weit schwächer bitter als das Homolle'sche Digitalin, dem „une amertume horrible“ zukommt.

Digitized by Google

Ich habe in meiner Bearbeitung von Marquarts Lehrb. d. Pharmacie (1866). Bd. III. S. 714 aus den analytischen Resultaten von Kosmann die folgenden mit denselben gut stimmenden Formeln berechnet: Für lufttrockenes Digitalin (Homolle) = $C^{56}H^{46}O^{32} + 8\,HO$; bei 100°C. getrocknetes Digitalin = $C^{56}H^{46}O^{32}$; Digitaliretin = $C^{32}H^{26}O^{12}$.

Die Spaltung durch verdünnte SO^3 geschieht dann nach der Gleichung

$$C^{56}H^{46}O^{32} + 8\,HO = C^{32}H^{26}O^{12} + 2\,C^{12}H^{12}O^{12} + 4\,HO.$$

Wie man sieht, stimmen die Formeln von Kosmann auch nach meiner Correction nicht mit denen von Walz; das Digitaliretin z. B. ist nach Walz = $C^{32}H^{26}O^{6}$, nach Kosmanns von mir corrigirter Formel aber = $C^{32}H^{26}O^{12}$, also um 6 Aeq. Sauerstoff reicher.

Lebourdois (über die näheren Bestandtheile der Pflanzen, ihre Natur und Darstellungsart; Annales d. Chimie et de Physique XXIV, 58; daraus in d. Annal. Chem. Pharm. 1848, Bd. 67. S. 251 und im Journal f. pract. Chemie 1848, Bd. 45, S. 363—369) stellte schon im Jahre 1825 eine Reihe von Versuchen an, um die wirksamen Bestandtheile der Columbowurzel, der Meerzwiebel, der Digitalis- und Stechpalmenblätter (Ilex Aquifolium), der Arnicablüthen u. s. w. darzustellen, was ihm aber damals nicht gelang.

Er begann in der neueren Zeit diese Versuche von Neuem und suchte vor Allem ein Reagens ausfindig zu machen, vermittelst dessen er die genannten Stoffe von anderen Bestandtheilen der Pflanzen trennen könnte. Nach vielfachen Versuchen gelang es ihm, in der thierischen Kohle, der vorher durch Salzsäure die Salze entzogen worden waren, ein Mittel zu finden, das allen Anforderungen entsprach. Seine a. a. O. mitgetheilten Versuche über Arnicin, Colocynthin, Columbin, Ilicin, Scillitin, Chinin und Strychnin übergehend, führe ich hier nur das an, was er über Digitalin angegeben hat:

„Als ich eine wässrige Lösung des Digitalisextractes, das vorher schon durch essigs. Bleioxyd gefällt worden war,

Digitized by Google

mit thierischer Kohle behandelte, fand ich, dass die Flüssigkeit nicht nur vollständig entfärbt war, sondern auch ihren bitteren Geschmack gänzlich verloren hatte. Ich decantirte die Flüssigkeit, wusch die Kohle mit destillirtem Wasser und behandelte sie, nach dem Trocknen im Luftbade, mit siedendem Alkohol; durch denselben wurde das bittere Princip vollständig ausgezogen. Nach Verdampfung des Alkohols blieb eine bernsteingelbe Flüssigkeit zurück, aus der sich nach dem Erkalten eine pulverförmige Substanz abschied, deren Menge mit der Zeit noch zunahm. Dieser Körper wurde von Neuem in Alkohol gelöst; durch freie Verdunstung der Lösung schieden sich Krystalle von Digitalin ab. Diese sind in geringer Menge in Wasser löslich und ertheilen demselben einen bitteren Geschmack; sie lösen sich auch in Alkohol, leichter jedoch in wässrigem Weingeist, als in concentrirtem und zwar besser in der Wärme als in der Kälte. Aether ist nur von geringer Einwirkung.

Die wässrigen und weingeistigen Digitalinlösungen sind ohne Wirkung auf Reagenspapiere.

Conc. Schwefelsäure löst Digitalin mit schöner Purpurfarbe, die nach einiger Zeit in Braun übergeht; in der Flüssigkeit bildet sich eine schwärzliche Substanz, die von der Zersetzung des Digitalins herrührt. Wird die purpurfarbene Lösung des Digitalins in HO,SO^3 mit Wasser verdünnt, so verliert sie sogleich ihre Farbe und nimmt eine grüngelbliche, chlorähnliche Farbe an. Salzsäure und Salpetersäure lösen Digitalin ohne Färbung auf. Durch Ammoniak entsteht in Digitalinlösung kein Niederschlag, ebenso wenig durch Kali, Natron, Kalkwasser, Bleizucker. Das Digitalin schien mir stickstofffrei zu sein.“ (Lebourdois. 1848.).

E. Riegel, Apoth. in Carlsruhe (Arch. Pharm. 1849. II. R. 58,290) reinigte nach Lancelots Verfahren erhaltenes Digitalin nach Lebourdois mit Thierkohle und fand es mit dem Lebourdois' übereinstimmend. (L. Gmelin's, Handb. d. Chem. VII. 1256.).

Digitized by Google

A. Schlimpert (Archiv d. Pharm. 1859, II. R. 100, 151) fand, dass bei 14° Réaumur, 100 Th. Chloroform 1,25 Theile Digitalin lösen, also 1 Th. des letztern bei 17°,5 Cels. sich in 80 Th. Chloroform löse.

Abl (Oestr. Pharm. Zeitschr., 8. 201) bestimmte die Löslichkeit des Digitalins zu 1 in 1920 Th. Wasser von 19°C.; Derselbe wird also wohl Digitaletin zu seinen Bestimmungen benutzt haben. (L. Gmelin, VII, 1252.).

Buignet (N. J. Pharm. 40, 252) bestimmte die Molecularrotation des leicht lösl. Digitalins $[\alpha]r = 30°$ links. (Gmelin, VII, 1252.).

W. Engelhardt (über ein flüchtiges Alkaloïd aus Digitalis purpurea, in Zeitschrift f. Chemie u. Pharm. 1862. S. 722) will aus Digitalis purpurea ein flüchtiges Alkaloïd, nach einer für die Coniingewinnung gebräuchlichen Methode abgeschieden haben. Es sei eine äusserst flüchtige Flüssigkeit von öliger Consistenz, alkalischer Reaction, schwer lösl. in Wasser, leicht in Weingeist, schwer in Chloroform, unlöslich in absol. Aether. Der Geruch sei sehr durchdringend und erinnere sowohl an Nicotin, als an Coniin; verdünnt rieche es nicht unangenehm. Nach therapeut. Versuchen des Medicinalrath Dr. Schweig wäre dieses „Digitalinum fluidum" der wirksame Bestandtheil der Digitalis.

Weiteres ist bis jetzt über dieses Alkaloïd nicht bekannt geworden.

Nach Helwig (die Sublimation der Alkaloïde und ihre mikroskopische Verwerthung für die differentielle Diagnose derselben; Fresenius' Zeitschrift f. analyt. Chemie 1864, S. 43; Chem. Centralblatt 1864, 1064.) Digitalin giebt ein amorphes Sublimat, welches von Wasser, Ammoniak und Chromsäure nicht, aber von HCl, SO^3 und NO^5 theilweise zu Krystallen umgewandelt wird.

W. Marmé fand Inosit im Kraute von Digitalis purpurea. (Ann. Chem. Pharm. 129, 222; H. Will's Jahresber. f. 1864. S. 584.).

L. Grandeau's Reaction auf Digitalin. (Compt. rendu, Juin 1864. T. 58, p. 1050; Chem. Centralblatt 1864, 857;

Digitized by Google

Arch. Pharm. 1865, II. R. 124. Bd., 136 u. 1867, 131, 156.). Man kannte seit Homolle's Veröffentlichungen über das Digitalin zur Unterscheidung desselben von anderen vegetabilischen Giften keine andere Reaction als dessen Grünfärbung mit conc. Salzsäure. Da nun andere organ. Stoffe sich ähnlich verhalten, so ist diese Reaction nicht entscheidend. L. Grandeau empfiehlt nun eine Prüfungsmethode mittelst conc. Schwefelsäure und Bromdämpfen. Reines Digitalin färbt sich in Berührung mit concentr. Schwefelsäure braun (wie Terra de Siena), welche Farbe nach einiger Zeit in Weinroth übergeht; auf Zusatz von Wasser entsteht ein schmutzig grünes Gemisch.

Dampft man einige Tropfen einer verd. Lösung von Digitalin zur Trockne und benetzt mit Schwefelsäure, so ist die Färbung mehr oder weniger dunkelrothbraun, je nach der Menge der angewendeten Substanz. Bei $^1/_2$ Milligrm. Digitalin tritt Rosafärbung ein, ähnlich derjenigen der Fingerhutblüthen.

Setzt man mit Schwefelsäure befeuchtetes Digitalin Bromdämpfen aus, so färbt es sich sofort violett mit mehr oder weniger blauer Nuance. Am besten tritt diese Reaction ein, wenn man den Abdampf-Rückstand einer Lösung von 5 Milligrm. Digitalin in 1 C.C. Wasser auf die angegebene Weise behandelt; sie ist noch deutlich bei $^1/_2$ Milligrm. Digitalin und noch weniger. Atropin, Brucin, Strychnin, Morphin, Kodeïn, Narkotin, Narceïn, Solanin, Veratrin, Kaffeïn, ferner Salicin, Santonin, Phloridzin, Amygdalin, Asparagin und Cantharidin zeigen diese Reaction nicht. (Grandeau).

Gaultier de Claubry hält die blosse Farbenreaction, noch mehr aber den Geruch für ungenügend, um über die Anwesenheit des Giftes in thierischen Organen mit Sicherheit zu entscheiden (a. a. O.).

Jul. Otto u. Robert Otto, über die Grandeau'sche Digitalinreaction. (Anleitung zur Ausmittelung der Gifte. 3. Aufl. 1867, S. 32.). Das Digitalin geht aus saurer Lösung beim Schütteln mit Aether in diesen über und bleibt beim Verdunsten desselben zurück. Löst man in

Digitized by Google

einem Schälchen oder Uhrglase ein Körnchen Digitalin mit Hülfe eines Glasstäbchens in conc. Schwefelsäure und rührt man dann in dieser Lösung mit einem Glasstäbchen, das in Bromwasser (in das braune über Brom stehende Wasser) getaucht worden ist, so erscheint eine violett-röthliche Färbung. Die Färbung, welche ganz an die Farbe der Blüthen der Digitalis purpurea erinnert, ist um so reiner, je weniger Digitalin, resp. je mehr Schwefelsäure genommen wurde, je weniger braun die HO, SO^3 durch das Digitalin gefärbt ist. Die Reaction ist äussert empfindlich und auch sehr charakteristisch, da J. Otto und Herbst eine ähnliche Reaction nur mit Delphinin bekamen das aber aus saurer Lösung nicht in Aether übergeht. Man hüte sich vor zuviel Bromwasser.

Ueber Digitalin-Vergiftung und ihre Ermittelung lese man: Die Vergiftungen in gerichtsärztlicher und klinischer Beziehung, von Ambroise Tardieu, der gerichtl. chem. Theil bearbeitet von Z. Roussin; autorisirte deutsche Ausgabe bearbeitet von Dr. F. W. Theile und Dr. H. Ludwig. Erlangen 1868. Seite 354 — 394. Hier findet man ausführl. Mittheilungen über den Process des Dr. Couty de la Pommerais.

Nach Dragendorff (Gerichtl. chem. Ermittelung von Giften 1868, S. 221 u. 223) lässt sich aus sauren wässrigen Lösungen Digitalin durch Benzin und durch warmen Amylalkohol ausschütteln, d. h. es geht in diese über und kann aus dem abgehobenen Benzin und Amylalkohol durch Verdunsten erhalten werden. Digitalin geht auch aus alkalischer wässriger Lösung in Benzin über.

C. H. Fagge und Th. Stevenson (London R. Soc. Proc. XIV, 270; H. Will's Jahresb. f. 1865, S. 740) finden, dass das Digitalin eine von den wenigen Substanzen sei, welche auch bei Fröschen die charakteristischen Wirkungen auf das Herz (zuerst unregelmässigen Schlag, dann Stillstand) hervorrufen. Aehnliche Wirkungen zeigen nur noch Upas Anthiar, Helleborus viridis und Scilla maritima. Der in Alkohol oder Essigsäure lösliche Theil des Magen-

Digitized by Google

inhaltes von Leichen wirkt subcutan auf Frösche (aber nicht auf höhere Thiere) ebenfalls sehr giftig und zwar durch Lähmung der Herzmuskeln.

Jules Lefort über das Digitalin. (Compt. rend. Juin 1864, Chem. Centralblatt 1864, 857.). Es existiren 2 Sorten von Digitalin im Handel: a) das lösliche oder deutsche (z. B. von Merck in Darmstadt) und b) das unlösliche oder französische (von Homolle u. Quevenne). Salzsäuregas färbt a dunkelbraun und b dunkelgrün; es entwickelt aus a den Geruch eines Digitalisinfusum weniger auffällig als aus b. Unter dem Mikroskope zeigt a Bruchstücken von Krystallen, die man bei b nicht bemerkt; letzteres erscheint als ein trübes Gemenge von wenigstens 2 Substanzen.

Der Stoff, welcher sich durch HCl grün färbt, scheine nicht zum Digitalin selbst zu gehören und sei ohne Zweifel flüchtig. Beide Arten von Digitalin gehen bei der Dialyse durch das Pergamentpapier und können so von andern Stoffen geschieden werden.

Nach Versuchen verschiedener Chemiker und auch nach Leforts eigenen Beobachtungen (Journ. de Pharm. et d. Chim. December 1867. 5. Sér. T. VI, pag. 424—431; Arch. d. Pharm. 1868, Bd. 136, S. 140) enthalten die Digitalisblätter beide Digitalinvarietäten, aber in sehr verschiedenen Proportionen, so dass die einen reichlicher an unlöslichem Digitalin sind als die andern; in den Samen herrsche das lösliche Digitalin vor.

Der Grad der Reife der Pflanzen hat grossen Einfluss auf die Qualität und Quantität des darin enthaltenen Digitalins (vergl. S. 146. Kosmann's Angaben).

Nach Lefort sollte man bis auf weiteres nur das unlösliche Digitalin arzneilich anwenden, während Walz, (siehe weiter oben) umgekehrt der medic. Anwendung des leichtlösl. Digitalins das Wort redete.

Nach einer Prüfung aller Darstellungsmethoden erhielt Lefort das beste Resultat nach der von Nativelle, Apotheker zu Paris (im Moniteur scientifique du Dr. Quesne-

Digitized by Google

ville T. IX, 132; 15. Febr. 1867) veröffentl. Methode, einer glücklichen Vervollkommnung des Verfahrens von Homolle und Quevenne. Anstatt wässriger Auszüge bedient sich Nativelle des schwachen Weingeist, welcher das Digitalispulver vollständig von seinem wirksamen Princip befreit und solches während einer Reihe von Reinigungsmethoden in Auflösung erhält. So erhielt Nativelle 1 Proc. reines unlösl. Digitalin.

Nach Lefort übergiesst man 1 Kilogr. gepulv. Digitalisblätter mit 1 Liter Weingeist von 86^0 und 1 Liter dest. Wasser, digerirt bei 40^0 bis 50^0 Cels. 24 Stunden lang, sammelt den Auszug und erschöpft den Rückstand mit wässrigem Weingeist von gleicher Stärke. Die vereinigten Flüssigkeiten werden mit einem leichten Ueberschuss an Bleiessig gefällt und der Niederschlag in Leinen abgepresst. Zur Entfernung des Bleioxyds dient eine conc. Lösung von kohlens. Natron unter Vermeidung eines Ueberschusses. Das Filtrat wird durch Destillation von Weingeist befreit, vorsichtig bis auf 100 C.C. eingedampft und mit Tanninlösung gefällt. Nach 12stündiger Ruhe wird das braune pechartige gerbsaure Digitalin von der Flüssigkeit getrennt, zu wiederholten Malen mit lauwarmem Wasser gewaschen und mit einem gleichen Gewicht feingepulverter Bleiglätte gemengt. Zur leichteren Zerlegung stellt man das Gemenge einige Stunden ins Wasserbad und behandelt es, nachdem es pulvrig geworden, mit Weingeist von 0,86, welcher sowohl das in Wasser lösliche, als auch das darin unlösl. Digitalin sehr rasch aufnimmt. Die Lösung behandelt man mit kleinen Mengen von Thierkohle, filtrirt, wäscht die Kohle mit Weingeist aus, bis dieser nichts Bittres mehr auszieht, und lässt das Filtrat verdunsten. Das schwerlösliche Digitalin scheidet sich ab, das leichtlösliche bleibt in der Mutterlauge.

Das krystallisirte Digitalin von C. A. Nativelle. (Journ. d. Pharm. et d. Chimie Avril 1869; 4. sér. t. IX, p. 253; Archiv d. Pharm. 1869, Bd. 140, S. 131.). Dasselbe befindet sich in dem mittelst Wasser erschöpften Rück-

Digitized by Google

stande der Digitalisblätter, während das im Gebrauche befindliche amorphe Digitalin in den wässrigen Auszug übergeht. Jener Rückstand, von dem man bisher meinte, er enthalte nichts Wirksames mehr, enthält nach Nativelle die interessanteste Substanz der Digitalis, den wirksamen Bestandtheil, (son véritable principe immediat), das krystallisirende Digitalin. Zu seiner Gewinnung mischt man 100 Th. gröblich gepulverte Digitalisblätter von wildgewachsenen, im Mai vor dem Blühen gesammelten Pflanzen mit einer Auflösung aus 25 Theilen Bleizucker in 100 Theilen Wasser (Bleiessig entfärbt zwar besser, bindet aber einen Theil des kryst. Digitalins). 12 Stunden später erschöpft man das Gemenge mit Wasser und sammelt so 300 Theile einer Flüssigkeit, welche zur Darstellung des löslichen Digitalins (von Herrn Nativelle Digitaléine genannt) dient,*) während der ausgewaschene Rückstand allein zur Abscheidung des krystallisirten Digitalins brauchbar ist. Man trocknet denselben und erschöpft ihn durch Verdrängung mit Weingeist von 50°, bis das Ablaufende nicht mehr bitter schmeckt. Die erhaltenen 300 Theile des weingeistigen Auszugs werden mit einer Auflösung von 4 Theilen kryst. Bleizuckers vermischt, filtrirt und in das entfärbte Filtrat eine Auflösung von 2 Theilen phosphors. Natrons gegossen. Der entstandene Niederschlag wird abfiltrirt und vom Filtrate der Weingeist aus dem Wasserbade abdestillirt. Der Rückstand der Destillation enthält zarte Krystalle in einer sehr bitteren gelblichen pechartigen Masse vertheilt.

Diese Krystalle sind keineswegs Digitalin, wenigstens theilweise nicht; sie gehören vielmehr einer völlig geschmacklosen unwirksamen Substanz an. Das kry-

*) Diese Flüssigkeit enthält nur Spuren von kryst. Digitalis, vielmehr nur Digitaléine, Reste von Extractivstoff und alle Salze der Pflanze. Man erhält daraus Digitaléine durch Behandlung derselben mit phosphors. und kohlens. Natron, Fällung mit Tannin, Zersetzung des Niederschlags mit Bleioxyd und Ausziehung des lösl. Digitalins mit Weingeist.

stallisirbare Digitalin findet sich in der pechartigen Masse, worin ausserdem noch eine unkrystallisirbare bittre Substanz vorhanden ist, welche Nativelle digitaline amorphe (amorphes Digitalin) nennt. Letzteres ist gleich dem kryst. Digitalin unlösl. in Wasser, sehr lösl. in Alkohol und in Chloroform.

Man verdampft das Ganze im Wasserbade bis auf etwa 10 Theile, trennt die pechartige Masse von der dichten Flüssigkeit, wäscht sie mit ein wenig kaltem Wasser und lässt sie auf porösem Papier liegend lufttrocken werden. Ihre Menge beträgt 2 bis 3 Theile. Man löst sie in ihrem doppelten Gewicht Weingeist von 60° in der Wärme und stellt die Lösung an einen kühlen Ort. Die kryst. unwirksame Substanz (subst. inerte) scheidet sich zuerst aus; nach einigen Tagen beginnt die Abscheidung des kryst. Digitalins in Form von noch gelblich gefärbten etwas matten strahlig gruppirten Krystallen; sobald ihre Menge nicht mehr zunimmt, lässt man die Mutterlauge abtropfen und entfernt die den Krystallen anhängende Mutterlauge durch Aufgiessen von schwachem Weingeist (35°). Die krystallinische Masse wird in der nöthigen Menge Weingeist von 80° in der Wärme gelöst, die Lösung einige Minuten mit ein wenig Thierkohle gekocht, filtrirt und vom Filtrate etwa die Hälfte des Weingeistes abdestillirt.

Die hinterbleibende, noch hinreichend weingeisthaltige Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer Krystallmasse. Einige Tage später trennt man die Mutterlauge und trocknet die Krystalle in einer Porzellanschale im Wasserbade. Man zerreibt dieselben zu feinem Pulver, bringt sie in ein Gefäss ein mit Glasstöpsel, giesst 20 Theile völlig weingeistfreien Chloroforms darauf und schüttelt tüchtig. Das krystallisirte Digitalin allein löst sich, während die unwirksame kryst. Substanz ungelöst auf der Oberfläche des Chloroforms schwimmen bleibt. Nach 24 Stunden filtrirt man die Lösung, wäscht mit etwas Chloroform nach und destillirt das Chloroform ab. Der Rückstand ist kryst. Digitalin, noch gefärbt durch eine hartnäckig anhängende gelbe Materie (die mit Alka-

Digitized by Google

lien sich röthet wie Curcuma). Man löst in 10 Th. Weingeist von 80°, lässt einige Minuten mit ein wenig reiner Thierkohle sieden und filtrirt. Das Filtrat erstarrt bald zu einer Masse, die man in die Kälte stellt, um die Krystallisation sich vollenden zu lassen. Nach einigen Tagen trennt man die Krystalle von der Mutterlauge und wäscht sie mit etwas schwachem Weingeist. Man nimmt dieselbe Operation noch einmal vor, um die Krystalle völlig weiss zu erhalten, da sie aber mit schwachem Weingeist imprägnirt sind, so löst man sie in der eben nöthigen Menge von Alkohol von 93°. Die Lösung wird in einer Glasschale wohlbedeckt hingestellt. Die sich bald bildenden Krystalle sind feine, lange Nadeln, um einen Mittelpunkt gruppirt, weiss und glänzend; sie kriechen an der Gefässwand empor und bilden sehr schöne seidenartige Büschel. Aus 1000 Theilen des Rückstandes von dem mit Wasser erschöpften Digitalispulver erhält man 1 Theil reines krystallisirtes Digitalin. Da dieses sehr locker, so ist es möglich, dasselbe schon aus 10 Grm. Digitalispulver abzuscheiden. Kleine Glasballons und gute Abkühlung begünstigen die Krystallisation.

Das krystallisirte Digitalin ist neutral, stickstofffrei, geruchlos, von intensiver Bitterkeit, welche lange anhält und an diejenige der Digitalis erinnert. Da dasselbe im Wasser kaum löslich ist, so entwickelt sich der bittre Geschmack nur langsam; um ihn gehörig zu entwickeln genügt es, ein Theilchen Digitalin in einem Tropfen Weingeist zu lösen und eine Spur dieser Lösung zu kosten. Sehr löslich in reinem Chloroform, schon in der Kälte löst es sich darin in jedem Verhältniss. Diese Eigenschaft dient zur Erkennung seiner Reinheit.

Weingeist von 90° löst es bei gewöhnl. Temp. leicht: höchstens 12 Th. desselben genügen; in der Siedehitze bedarf es nur der Hälfte. Aus der Lösung krystallisirt es beim Erkalten derselben. Absoluter Alkohol löst es weniger gut und die daraus sich absetzenden Krystalle sind kürzer.

Weingeistfreier Aether von 65° löst es nur in Spuren; ebenso reines Benzin. Wasser löst es kaum, bei Siedehitze

Digitized by Google

nimmt es so viel auf, dass es deutlich bitteren Geschmack annimmt.

Conc. Schwefelsäure löst es unter grüner Färbung, welche durch Einwirkung von Bromdampf johannisbeerroth wird; bei Verdünnung mit Wasser wird die Lösung wieder grün. Salzsäure löst es mit grünlich gelber Farbe, die nach und nach smaragdgrün wird; mit Wasser verdünnt, scheidet das Digitalin sich harzförmig aus. (Ob dabei eine Zuckerbildung stattfinde, ist nicht gesagt). Salpetersäure löst es ohne Färbung, später färbt sich die Lösung lichtgelb, welche Färbung auch nach Zusatz von Wasser bleibt. Auf 100° C. erhitzt, wird es sehr elastisch.

Im Wasserbade getrocknet und zerrieben, stäubt es gegen die Wände der Reibschale und an die Finger, denen es anhängt und von denen es schwierig entfernt werden kann.

Auf Plantinblech erhitzt, schmilzt es zu einer farblosen durchsichtigen Kugel, verbreitet dann reichliche weisse Dämpfe, bräunt sich und verschwindet, ohne Rückstand zu lassen.

Das Mittel von 2 Elementaranalysen (ausgeführt von Herrn Lebaigue, chef du laboratoire des analyses de la pharmacie centrale de Paris) ist C = 51,33, H = 6,85 und O = 41,82 Proc., woraus die Formel $C^{50}H^{40}O^{30}$ oder $C^{49}H^{39}O^{30}$ sich ableiten lässt (die einfachste empirische Formel also $C^5H^4O^3$, aus der durch Multiplication mit 2, 4, 6, 8 und 10 die Formeln $C^{10}H^8O^6$, $C^{20}H^{16}O^{12}$, $C^{30}H^{24}O^{18}$, $C^{40}H^{32}O^{24}$ und $C^{50}H^{40}O^{30}$ erhalten werden. Welche dieser Formeln anzunehmen, ist erst noch zu ermitteln). Das krystallisirte Digitalin wirkte auf einen jungen Hund in der Dosis von 1 Centigramm tödtlich.

Die unwirksame krystallisirende Substanz, welche das kryst. Digitalin begleitet, ist leicht zu reinigen. Man trocknet sie an der Luft, um das anhängende Chloroform zu verdunsten, löst sie in einer hinreichenden Menge Weingeist von 80°, kocht die Lösung einige Minuten mit ein wenig reiner Thierkohle, filtrirt und lässt erkalten, wo sich Krystalle abscheiden, die man auf Filtrirpapier sammelt und trocknet.

Digitized by Google

Es sind feine glänzende lange Nadeln, zusammengepresst von Perlmutterglanz, vollständig geschmacklos. Sie ist noch nicht analysirt. Stickstofffrei, völlig neutral. Weingeist, besonders heisser löst sie auf, aber weniger leicht als das kryst. Digitalin.

Schon vor dem völligen Abkühlen beginnt sie auszukrystallisiren. Reiner alkoholfreier Aether von 65° löst sie nicht auf; Chloroform löst kalt nicht; heiss nur Spuren davon auf, Wasser wirkt kaum auf dieselbe.

Conc. Schwefelsäure löst sie auf unter johannisbeerrother Färbung, welche auf Zusatz von Wasser gelb wird.

Salzsäure löst sie unvollständig, ohne Veränderung; auf Wasserzusatz setzen sich die Krystalle wieder ab.

Salpetersäure löst sie ohne Färbung.

Auf Platinblech erhitzt, schmilzt sie ohne sich zu färben, verbreitet weisse Dämpfe, deren Geruch verschieden von dem des verdampfenden kryst. Digitalins ist, bräunt sich und verschwindet ohne Rückstand. (Schluss im nächsten Heft).

Neue Präparate.

(E. Schering's Mittheilungen etc. aus seiner chem. Fabrik Nr. 2. Septbr. 1870; vom Hr. Verfasser mitgetheilt. *Die Red.*).

Aethylidenum dichloratum, Aethylidenchlorid, Chloräthyliden. $C^2H^4Cl^2$. Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehm ätherartigem, an Chloroform erinnernden Geruch und süsslichem, aromatischen Geschmack. Das Aethylidenchlorid löst sich in allen Verhältnissen in Alkohol, Aether und fetten Oelen. In Wasser ist es unlöslich. Sein spec. Gewicht beträgt bei 17° C. 1,24,*) der Siedepunkt liegt bei 60° C. Angezündet, brennt es mit stark russender, grüngesäumter Flamme. In seinen äussern Eigenschaften, vor-

*) Nach Geuther = 1,189 spec. Gew. bei 4°,3 Cels. (Kopp - Will's Jahresbericht 1858. S. 289.). Das Aldehydchlorid siedet nach Demselben bei 58°,7 C. (Wills Jahresbericht f. 1864. S. 329.).

züglich dem Geruch, hat das Aethylidenchlorid die grösste Aehnlichkeit mit dem Aethylenchlorid und Elaychlorür (unreinem Aethylenchlorid), unterscheidet sich aber von diesen beiden Körpern wesentlich durch niedrigeres spec. Gewicht, niedrigeren Siedepunkt und sein Verhalten gegen alkoholische Kalilauge. Aethylidenchlorid wird von alkoholischem Kali kaum angegriffen, Aethylenchlorid hingegen unter Gasentwickelung (von Vinylchlorür) und Abscheidung von Chlorkalium zersetzt. Durch sein Verhalten gegen alkoholische Kalilauge lässt sich Aethylidenchlorid auch leicht vom Chloroform unterscheiden, mit welchem es des ähnlichen Geruchs wegen verwechselt werden könnte.

In dem Aethylidenchlorid ist, wie schon in Nr. 1 dieser Mittheilungen erwähnt wurde, von Dr. O. Liebreich ein sehr wirksames Anästheticum gefunden worden, und scheint es, nach dem stets in Steigerung begriffenen Consum zu schliessen, dass sich das neue Präparat allgemein einführen werde. Nach den Mittheilungen eines hiesigen Arztes, der dies neue Anästheticum in zwanzig Fällen zur Anwendung brachte, blieb das Bewusstsein noch vorhanden, während das Gefühl bereits erloschen war; in keinem Falle fand Erbrechen statt oder zeigte sich nach dem Aufhören der Anästhesie ein unbehagliches Gefühl. Bereits haben Berliner Zahnärzte mit Erfolg das Aethylidenchlorid an Stelle des Stickoxyduls bei Zahnoperationen angewendet. Vor dem mit Chlorkalk bereiteten Chloroform besitzt das Aethylidenchlorid den Vorzug, keine Verunreinigungen zu enthalten, die eine spontane Zersetzung erleiden. Der gesteigerte Consum hat es mir möglich gemacht, den ursprünglich hohen Preis des neuen Präparates jetzt schon herabzusetzen.

Amylum nitrosum, salpetrigsaures Amyl, Salpetrigsäure-Amyläther. $C^5H^{11}O^2N$. Dieser Aether bildet eine schwachgelb gefärbte, eigenthümlich gewürzhaft riechende, fruchtartig schmeckende, bei 96° C. siedende Flüssigkeit von 0,877 spec. Gewicht. Er ist löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser. Seine Dämpfe, einer Flamme genähert, brennen mit gelber, leuchtender, wenig russender Flamme,

Digitized by Google

kurze Zeit eingeathmet bewirken sie heftiges Kopfweh. Der Salpetrigsäure-Amyläther, bereits 1844 von Balard entdeckt, wird gegenwärtig von englischen Aerzten gegen Asthma empfohlen und angewendet. Beim Gebrauch werden einige wenige Tropfen auf ein Tuch gegossen und die Dämpfe, mit Luft vermischt, eingeathmet.

Ferrum oxydatum jodicum, jodsaures Eisenoxyd. $Fe^2O^3, J^2O^5 + 8H^2O$. Das jodsaure Eisenoxyd stellt ein gelbrothes, fast geruch- und geschmackloses Pulver dar, es ist sehr wenig in Wasser löslich, zersetzt sich nicht an der Luft und bleibt auch bei 100° lange Zeit unverändert; Salpetersäure und Schwefelsäure lösen es zu einer farblosen Flüssigkeit auf, von Salzsäure wird es unter Chlorentwickelung zersetzt. Wegen seiner Stabilität und der Abwesenheit jedes Geschmackes ist das jodsaure Eisenoxyd neuerdings in englischen Spitälern an Stelle des bekanntlich sehr leicht zersetzbaren Jodeisens gegeben worden.

Lister's Verbandpflaster. Der in gegenwärtigem Kriege fast allgemein angewendete Wundverband mit in eine Mischung von Carbolsäure und fettem Oel getauchter Charpie rührt von Lister in Edinburg her, nach dessen Angaben jetzt auch ein Verbandpflaster angefertigt wird, welches, indem es andauernd Carbolsäure aushaucht, die Erneuerung des Verbandes weniger häufig nothwendig macht. Durch diese Eigenschaft macht sich das Pflaster ganz besonders beim Transporte Verwundeter oder grosser Anhäufung derselben bei Mangel an ärztlichem Personal empfehlenswerth. Es gehört zu diesem Pflaster zweierlei: 1) ein eigenthümlich präparirter Seidenstoff, der beim Gebrauch in eine 1—2 procentige wässrige Lösung von Carbolsäure getaucht und dann direct auf die Wunde gelegt wird, und 2) das eigentliche Pflaster, Leinewand, überzogen mit einer Harzmischung, welche 10% Carbolsäure enthält. Dieses Pflaster klebt und reizt nicht und lässt durch die Körperwärme seine Carbolsäure allmählig zur Verdampfung kommen; der zwischen Wunde und Pflaster gebrachte Taffet bringt immer nur geringe Mengen dampfförmiger Carbolsäure mit der Wunde in Berührung, verhindert also

Digitized by Google

die ätzende Wirkung, welche ein Pflaster von so hohem Gehalt an Carbolsäure andernfalls auf die Wunde ausüben würde.

Osmiumamid. OsO^2H^2N. Dieser von Fremy entdeckte Körper stellt ein orangegelbes, in Wasser lösliches, geruchloses Krystallpulver dar. Owsjannikow hat denselben an Stelle der Ueberosmiumsäure als Reagens für histologische Untersuchungen empfohlen (Journal f. prakt. Chemie, Bd. 108, S. 186). Das Osmiumamid färbt alle thierischen Gewebe ohne Ausnahme, auch Bindegewebe mit eingerechnet, anfangs braun, dann schwarz. Es geschieht dies sowohl bei frischen Geweben, als bei Präparaten, die in Chromsäure, Spiritus oder in anderen Erhärtungsmitteln aufbewahrt wurden. Am geeignetsten hat sich zu solchen Untersuchungen eine Auflösung von 1 Theil Osmiumamid in 1000 Theilen Wasser gezeigt. Die Ueberosmiumsäure stösst sehr widerlich riechende Dämpfe aus, die ihre Anwendung sogar schädlich für die Augen macht, während das Osmiumamid, wie schon bemerkt, geruchlos ist.

Pepsinum solutum, Liebreich, Pepsin-Essenz. Präparate, welche Pepsin in Lösung enthalten, sind zwar nicht neu, der Gebrauch derselben ist aber fast ganz verlassen worden, einfach aus dem Grunde, weil sich das Pepsin in solchen Lösungen bald zersetzte und die Präparate unwirksam machte. Erst das nach Dr. O. Liebreich's Angaben bereitete Präparat, über welches nunmehr die Erfahrungen eines Jahres vorliegen, hat sich als vollkommen haltbar erwiesen und wird dadurch, wie es scheint, das Pepsin sich dauernd einen Platz im Arzneischatze erworben haben. Dr. Hager stellte vergleichende Versuche mit verschiedenen französischen Pepsinpräparaten und der nach Liebreich bereiteten Lösung an und fand (s. Pharmac. Centralhalle 1870, Nr. 21), dass die Letztere weitaus das grösste Lösungsvermögen für Blutfibrin zeigte. Die auflösende Wirkung, welche eine probehaltige Pepsinlösung auf den Speisebrei äussert, ist an sich von grossem Werth für die Anwendung derselben bei gestörter Verdauung; neuere Versuche hiesiger Aerzte haben gezeigt, dass Liebreich's Pepsinlösung aber auch sehr wirksam ist, um Pilzbildungen zu zerstören, es wurde die-

Digitized by Google

selbe u. A. mit Erfolg zum Einpinseln des Rachens bei Diphtheritis angewendet. Da bekanntlich schlechtes mit organischen Keimen inficirtes Trinkwasser Diarrhöen verursacht, verdiente die verdauende Eigenschaft der Pepsin-Essenz auch in dieser Richtung studirt zu werden.

Praktische Mittheilungen.

Bromalhydrat. Das nur zu wissenschaftlichen Zwecken angewendete Bromalhydrat hat inzwischen fortdauernd auch in der Medicin Verwendung gefunden. Eine Herabsetzung des Preises, ähnlich wie beim Chloralhydrat ist indess nicht zu erwarten, da die Fabrikation des Bromals höchst lästige und schwer zu bekämpfende Uebelstände mit sich bringt.

Prüfung des *Jodkaliums* auf jodsaures Kali. Sehr häufig bedient man sich hierzu der Salzsäure und erkennt an der eintretenden gelblichen Färbung die Gegenwart der Jodsäure. Letztere Färbung tritt jedoch auch ein, sobald die Salzsäure nur Spuren von Chlor enthält, und wird die Reaction dadurch unsicher.

Am leichtesten und sichersten wird die Prüfung auf Jodsäure folgendermassen angestellt: Man löst das Jodkalium in (vorher abgekochtem) destillirtem Wasser und bringt dann einen Krystall von Weinsäure hinein. Ist Jodsäure vorhanden, so bildet sich bald eine gelbe Zone um den Krystall; eine Färbung, die also viel leichter erkannt werden kann, als wenn sich die ganze Flüssigkeit gelblich färbt. Beiläufig muss ich bemerken, dass unter Umständen eine Jodsäure-Bildung in einem Jodkalium, welches ursprünglich ganz frei von Jodsäure war, beobachtet werden kann. Ein Jodkalium, welches völlig frei von überschüssigem Alkali ist, wie z. B. das von mir dargestellte, welches mit Barytsalzen nicht die mindeste Trübung giebt, ist nemlich, wenn es nicht genügend von Luft und Feuchtigkeit abgeschlossen wird, leichter geneigt

Digitized by Google

Jodsäure zu bilden, als ein solches, welches überschüssiges Alkali enthält; und doch ist letzteres Präparat zu verwerfen, da es, wenn es mit Zusatz geringer Mengen von Jod — wie dies öfters vorkommt — von den Aerzten verordnet wird, nicht eine gelbgefärbte, sondern eine farblose Mixtur giebt.

Desinfectionsmittel. Die Wichtigkeit der umfassenden Maassregeln zur Desinficirung der Lazarethe etc. ist niemals so zur Geltung gekommen, als im gegenwärtigen Kriege, und der Consum an Desinfectionsmitteln dem entsprechend zur Zeit ein sehr erheblicher. Da sich indessen selbst in den betreffenden Verordnungen von Behörden nicht überall diejenigen Mittel und Wege angegeben finden, welche mit den Erfahrungen der Praxis in Einklang zu bringen sind, will ich mir hier erlauben, über den Werth und die Anwendung der wichtigsten Desinfectionsmittel meine eigenen Ansichten auszusprechen.

Die letzten Jahre haben durch bedeutende Verbesserungen in der Fabrikation der übermangansauren Salze, speciell des übermangansauren Kalis, den Zwecken der Desinfection, im Verhältnisse zu ihrer energischen Wirkung, sehr wohlfeile Desinfectionsmittel zugeführt. Wenn trotzdem die Hypermanganate da und dort in Misscredit gekommen sind, so liegt dies daran, dass gerade von ihnen oftmals ein falscher Gebrauch gemacht wird, Anforderungen an sie gestellt werden, welche sie nicht erfüllen können. Da das Hypermanganat nur momentan, nicht nachhaltig wirkt, so ist eine Desinfection der Abtritte und Senkgruben mit diesem Körper, wie solche z. B. 1866 in grossem Maassstabe anempfohlen und ausgeführt wurde, durchaus zu verwerfen. Eine damals gebräuchliche Lösung von Hypermanganat und schwefelsaurem Eisenoxyd ist ihrer leichten Zersetzbarkeit wegen, trotz der durch den Eisengehalt erhöhten Wirksamkeit, mit Recht wieder verlassen worden. Von der Anwendung einer neuerdings empfohlenen trockenen Mischung, welche neben Hypermanganat auch Zinkvitriol, Gyps und Magnesia enthält, ist desshalb abzurathen, weil man durch den Zinkvitriol eine

Digitized by Google

Substanz in die Excremente schafft, welche deren spätere Verwendung als Düngmittel illusorisch macht.

Die Anwendung des Hypermanganats ist überall da am richtigen Orte, wo es gilt, kleinere Mengen ansteckender Auswurfstoffe unschädlich zu machen, also die Desinfection der Stechbecken, Nachtgeschirre und Eiterbecken, und nicht die der bereits in Abtrittsgruben etc. gesammelten Excremente zu bewirken.

Für alle diese Zwecke ist natürlich die Lösung des rohen übermangansauren Salzes ausreichend, niemals aber sollte eine solche Lösung, wie dies leider öfters vorgekommen, zum Desinficiren der Wunden benutzt werden, da das rohe Präparat freies, ätzend wirkendes Alkali enthält. Der Preis des reinen krystallisirten übermangansauren Kalis ist zur Zeit ein so niedriger, dass ausschliesslich dieses Präparat für chirurgische Zwecke Anwendung finden sollte.

Beiläufig bemerkt, wird hin und wieder noch übermangansaures Natron in Krystallen gefordert, trotzdem dieses Salz technisch nicht existirt uud was als solches früher verkauft wurde, nur ein stark mit Natronsalzen verunreinigtes Kalihypermanganat war.

Eine hervorragende Rolle unter den Desinfectionsmitteln spielt gegenwärtig die Carbolsäure, roh und gereinigt, in Lösungen, wie in Pulvergemischen. Als Streupulver zur Desinfection von Abtritten hat sich folgende Mischung als billig und zweckmässig bewährt: 10 Theile rohe Carbolsäure, 70 Theile Gyps, 20 Theile Eisenvitriol. Wo die Verhältnisse eine Desinfection mit flüssigen Mitteln gebieten, wird dieses Pulver mit Wasser zum dünnen Brei angerührt verwendet.

In Fällen wo die Abtrittsgrube vor ihrer Wiederbenutzung durch Kranke gründlich gereinigt und (mit Eisenvitriol oder dem ebengenannten Pulver) geruchlos gemacht wurde, genügt es, als Streupulver sich eines Gemisches von Torfklein, Sägespähnen, Braunkohlenasche oder lockerer Gartenerde mit 1—2 % Carbolsäure zu bedienen.

Digitized by Google

Ein sehr kräftig wirkendes und gleichzeitig sehr wohlfeiles flüssiges Desinfectionsmittel bilden die flüssigen Rückstände von der Chlorbereitung (concentrirte Lösung von Manganchlorür, einigen Procent. des beständig Chlor aushauchenden Manganchlorids und freier Salzsäure), versetzt mit 1—2 Proc. roher Carbolsäure. Zum Desinficiren der Leib- und Bettwäsche, der Verbandmittel etc. reicht das Einweichen derselben in Kreosotwasser (2 Tassenköpfe voll roher Carbolsäure auf einen Eimer voll Wasser) und nachträgliches Erhitzen bis zum Kochen völlig aus. Eine Auflösung von Chlorzink, welche neuerdings für diesen Zweck empfohlen wurde, ist nicht nur überflüssig, sondern kann auch den Eigenschaften dieses Salzes nach, vegetabilische Fasern anzugreifen, dazu beitragen, die Wäsche vorzeitig zu zerstören.

Zur Desinfection der Luft ist das Räuchern mit Carbolsäure oder einer Auflösung von Carbolsäure in Essigsäure in Räumen wo Kranke sich befinden der Räucherung mit Chlorkalk vorzuziehen, da der Chlorgeruch belästigender für die Kranken ist als der Geruch der Carbolsäure.

Zum Desinficiren der Abtrittbretter, der Wände, Fussböden, sowie der Transportwagen ist eine Auflösung von carbolsaurem Natron dem Kreosotwasser vorzuziehen, da die Carbolsäure, an Natron gebunden, sich langsamer verflüchtigt.

Kalkmilch, mit einigen Procenten roher Carbolsäure versetzt, ist sehr geeignet als desinficirender Anstrich der Pissoirs, sowie der Viehtransportwagen und Ställe an Orten, in welchen die Rinderpest auftritt.

Wie bei dem Hypermanganat, sollte für chirurgische Zwecke ebenfalls nur die krystallisirte reine Carbolsäure Verwendung finden.

Zum Wundverband wird in hiesigen Lazarethen eine Auflösung von 1 Theil reiner Carbolsäure in 12 und mehr Theilen Provenceröl, zum Irrigiren der Wunde vielfach mit Erfolg eine wässrige Lösung des in Nr. 1 dieser Mittheilungen erwähnten phenolschwefelsauren Zinkoxyds angewendet.

Digitized by Google

Es ist inzwischen vom Vorstande der deutschen chemischen Gesellschaft eine Tabelle über die Handhabung und praktische Ausführung der Desinfection, mit besonderer Berücksichtigung der Feldlazarethe, Schlachtfelder etc. ausgearbeitet worden, welcher im Interesse der Sache die weiteste Verbreitung zu wünschen ist.

E. Schering.

Vacciniin.

Ein krystallisirter farbloser Bitterstoff aus den Blättern der Preisselbeere (Vaccinium vitis Idaea L.), dargestellt von Herrn E. Claassen, Apotheker in Cleveland, Ohio, Vereinigte Staaten Nordamerikas. Der Entdecker hat mir davon ein Pröbchen übersendet, wofür ich Demselben hiermit bestens danke. Das Weitere über diesen interessanten Stoff, der sich, mit Säuren behandelt, leicht unter Zuckerbildung zerlegt, soll im Decemberheft dieses Archivs mitgetheilt werden.

Jena, den 30. October 1870.

H. Ludwig.

Digitized by Google

II. Pharmacognosie.

Brasilianisches Arrowroot.

Mein früherer Zuhörer, Herr Carl am Ende, sandte mir vor einiger Zeit ein Packet mit Arrowroot mit folgenden Bemerkungen. „Dieses Arrowroot ist von Herrn B. v. Frankenberg in Donna Francisca und Blumenau, St. Catharina, Brasilien, fabricirt und stammt wirklich von der Maranta arundinacea; ich habe die Probe direct von dessen Agenten, Herrn N. Bartels, Rio de Janeiro, Rua da Sabaõ 73 erhalten. Jene Colonie liegt bereits in den Gegenden, wo Kaffee, Baumwolle, Zucker u. s. w. nicht mehr gedeihen, aber auch unsere heimischen Getreidearten nicht mit Erfolg angebaut werden können. Es bleiben den dort angesiedelten deutschen Landwirthen neben der Cultur des Mais als Hauptbrodfrucht, als Handelsartikel nur der Tabak und das Arrowroot übrig; letzteres ist erst in neuerer Zeit dort allgemeiner eingeführt. Leider hat man bis dahin für das dortige Arrowroot noch keinen Markt finden können. Für Nordamerika stellt sich das ebenfalls sehr reine, wenn auch nicht so feinpräparirte Product von den Antillen billiger und von Europa, wofür einer der Hauptimportplätze Liverpool ist, wurde obiges Arrowroot zurückgewiesen, indem Liverpooler Kaufleute, an welche Waarenproben gesandt waren, zurückantworteten, es sei kein echtes Arrowroot, vielleicht nur, um die Waare der eigenen Colonien vor Concurrenz zu bewahren. Natürl. herrschte hierüber unter unseren brasilianischen Landsleuten eine ziemliche Aufregung, die um so berechtigter ist, als ihre ächte Waare noch billiger in den Handel gebracht werden kann, z. B. in Hamburg, als die übrigen Arrowrootsorten.

Meine Bitte geht nun dahin, durch eine Veröffentlichung im Archiv d. Pharm. die Aufmerksamkeit der Importeure und der gewissenhaften Apotheker auf jene treffliche Waare zu lenken, die von unseren brasilianischen Landsleuten

Digitized by Google

producirt wird. Diesen deutschen Colonisten wäre ein schnelleres Aufkommen und Gedeihen herzlichst zu wünschen“ (C. am Ende). Bei mikroskopischer Betrachtung und Vergleichung mit ächtem Amylum aus Maranta arundinacea (von Schleiden constatirtem unserer Sammlung) ergab sich eine völlige Uebereinstimmung der Formen beider Amylumsorten; das brasilianische (blumenauer) Arrowroot war ungemein rein, blüthenweiss und zeigte nur die betreffenden Maranta-Stärkekörnchen (Abbildung derselben in Schleidens Handb. d. bot. Pharmacognosie 1857 S. 418) ohne jede Beimengung.*) Es giebt mit Wasser bei 70°C. einen homogenen farblosen Kleister.

Auf Zusatz von Salzsäure zu dem kochenden Kleister giebt derselbe eine wasserklare fast geruchlose Lösung, die nach einigem Kochen bei Trommers Probe die Zuckerreaction liefert. 1,000 Grm. lufttrocknes Arrowroot verlor bei 100 bis 120°C. getrocknet 0,150 Grm. = 15,0% Wasser und gab verbrannt keine merkliche Menge Asche.

Ich muss hiernach dieses Arrowroot für eine ausgezeichnete Sorte erklären.

Jena, den 25. August 1870.

Dr. *H. Ludwig,*
a. Prof. u. Direct. d. chem.-pharm. Instituts.

Nachgekünstelte Kaffeebohnen.

Von Herrn Apotheker Müller in Fraureuth erhielt ich vor Kurzem solche täuschend nachgebildete Kaffeebohnen, welche von einem Magdeburger Kaufmann, der seitdem Bankerott gemacht, fabricirt worden sind. Herr Stud. Hermann Müller a. Fraureuth, Mitglied meines chem. pharm. Instituts, unterwarf dieselben unter meiner Leitung einer qualitativen Analyse. Mit Wasser gekocht gaben diese nachgekünstelten Kaffeeboh-

*) Pharmacopoea Germaniae (1865, S. 21) verlangt: Amyli Marantae Granula ooïdea vel ovalia, stratis superpositis manifestis et in regione latioris diametri rimula transversa vel puncto saepissime excentrico sunt instructa. Dem entsprechend sind die vorliegenden Stärkekörnchen gestaltet.

Digitized by Google

nen eine kleisterige Masse, die durch Jodwasser kräftig gebläut wurde.

Mit verdünnter Salzsäure gekocht, löste sich dieser Kleister theilweise auf, wobei ein Mehlgeruch bemerklich wurde.

Der unveränderte Kleister gab mit Eisenchlorid weder grüne, noch blaue Färbung, sondern nur ein gelbes, durch essigs. Natron röthlich werdendes Gemisch.

Die mit Salzsäure gekochte Lösung der Kleistermasse gab mit Kupfervitriol nebst Natronlauge eine blaue Mischung die beim Kochen reichlich Kupferoxydul abschied.

Mit Natronlauge gekocht, löste sich die kleisterige Masse unter Ammoniakentwickelung mit gelber Farbe auf; auf Zusatz von Salzsäure entwickelte sich Schwefelwasserstoffgas.

Diese Kaffeebohnen besitzen scharfe Ränder (nicht abgerundete wie die ächten) u. lassen sich leicht zu gelblich grauem Pulver zerreiben. Dieses, mit Natronhydrat-Kalk geglüht, entwickelt reichlich Ammoniak und höchst übelriechendes brenzliches Oel. Eingeäschert, geben sie nur wenig schmelzbare Asche von alkalischer Reaction, mit Salzsäure übergossen nicht brausend. Dieses Artefact ist also aus Mehlteig gebacken. Als Gegenversuche wurden mit ächten Kaffeebohnen (ungebrannten) die folgenden angestellt.

Beim Zerdrücken und Zerreiben leisten die Bohnen energischen Widerstand und lassen sich nur in schwerzerreibliche Stückchen zerkleinern.

Mit Wasser gekocht geben diese Stückchen einen nicht kleisterigen grünlichen Auszug, der sich mit Jodwasser nicht bläut; auch die ungelösten Kaffeestückchen färben sich nicht blau mit Jodwasser.

Mit Eisenchlorid grünliche Färbung der wässrigen Abkochung; auf Zusatz von essigs. Natron bläulichgrün werdend.

Mit Natronlauge wird die Abkochung intensiv gelb. Eine halbe Kaffeebohne gab beim Einäschern eine durch Mangangehalt grüngefärbte Asche von stark alkalischer Reaction.

Die Kaffeestückchen werden von kochender Natronlauge gelb gefärbt, aufgeschwellt, aber nicht gelöst.

Jena, den 25. August 1870. *H. Ludwig.*

Digitized by Google

B. Monatsbericht.

I. Anorganische Chemie u. Mineralogie.

Ueber den Goldschwefel.

Der aus dem Schlippe'schen Salz auf nassem Wege bereitete Goldschwefel enthält stets Schwefel beigemengt, welcher durch Schwefelkohlenstoff ausgezogen werden kann. Woher stammt dieser Schwefel? F. Wurtz leitet denselben her von einer gleichzeitigen Bildung von unterschwefligsaurem Natron und Fünffach-Schwefelantimon-Schwefelnatrium. Das Schlippe'sche Salz wird bekanntlich erhalten durch Einwirken von Schwefel, Soda, Aetzkalk und dreifach Schwefelantimon. Es bildet sich zuerst Natronhydrat, welches mit dem Schwefel unterschwefligsaures Natron und Schwefelnatrium bildet.

$$5\left[\begin{matrix}Na^3\\Na^3\end{matrix}\right\} O^3 + 4S\Big] = 5\left[\begin{matrix}S^2O\\Na^2\end{matrix}\right\} O^2 + \left.\begin{matrix}Na^2\\Na^2\end{matrix}\right\} S^2\Big].$$

Das gebildete Schwefelnatrium bildet mit dem dreifach Schwefelantimon ein Sulfosalz, nemlich:

$$\left.\begin{matrix}Na^6\\Na^6\end{matrix}\right\} S^6 + 2(Sb^2S^3) = 2\begin{bmatrix}Sb^2S^3\\3Na^2S\end{bmatrix}.$$

Da nun ein Ueberschuss von Schwefelnatrium neben dem Sulfosalz bei Luftzutritt fünffach Schwefelantimon, Schwefelnatrium und Natronhydrat bildet:

$$2\left[\left.\begin{matrix}Sb^2S^3\\3Na^2S\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}Na^2\\Na^2\end{matrix}\right\} S^2 + \left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}\right] = 2\left[\left.\begin{matrix}Sb^2S^5\\3Na^2S\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}Na^2\\Na^2\end{matrix}\right\} O^2\right],$$

so löst letztes wieder Schwefel auf, und die Einwirkung beginnt von Neuem. Das erhaltene Filtrat enhält demnach fünffach Schwefelantimon-Schwefelnatrium und unterschwefligsaures Natron und lässt, mit verdünnter Salzsäure versetzt, Schwefel fallen ohne schweflige Säure zu entwickeln, da diese im Entstehungsmomente sich mit dem aus der Zersetzung des Sulfosalzes herrührenden Schwefelwasserstoff in Schwefel und Wasser umsetzt.

$$\left.\begin{matrix}Sb^2S^5\\3Na^2S\end{matrix}\right\} + 6HCl = Sb^2S^5 + 6NaCl + 3H^2S$$

$$3\left[\left.\begin{matrix}S^2O\\Na^2\end{matrix}\right\} O^2 + 2HCl\right] = 3\begin{bmatrix}S + SO^2 + H^2O + 2NaCl\\SO^2 + 2H^2S = 3S + 2(H^2O)\end{bmatrix}.\ ^{*)}$$

*) Bemerkung. Bei Einwirkung von HS auf SO^2 in wässriger Lösung entstehen nicht bloss Wasser und Schwefel, sondern auch reichliche Mengen von Pentathionsäure $5SO^2 + 5HS = 5HO + 5S + S^5O^5$, wie wir nun schon seit fast einem Vierteljahrhundert wissen.
H. L.

Digitized by Google

Es muss nun noch gezeigt werden, dass in der Flüssigkeit, welche das Schlippe'sche Salz enthält, auch wirklich unterschwefligsaures Natron enthalten ist. Versetzt man die Flüssigkeit mit einem Ueberschuss von salpetersaurem Silberoxyd-Ammoniak, so erhält man einen Niederschlag, bestehend aus Schwefelsilber und Schwefelantimon ($Sb^2 S^3$), während in dem Filtrat durch Zusatz einer Säure ein Niederschlag von Schwefel unter Entwicklung von schwefliger Säure entsteht. Diese Reaction charakterisirt die unterschwefligsauren Salze. (*Journal de Pharm. et de Chimie. Juniheft 1870.*) *Sch.*

Man vergleiche weiter oben S. 109 meine Mittheilung über denselben Gegenstand. *H. L.*

Neue Untersuchungen über den schwarzen Phosphor.

Es ist bekannt, dass Thénard den schwarzen Phosphor durch oft wiederholte Destillation des gewöhnlichen darstellte. Dieser schwarze Phosphor charakterisirte sich dadurch, dass derselbe, nachdem er geschmolzen war, beim plötzlichen Erkalten schwarz wurde, während derselbe im flüssigen Zustande von meist gelblicher Farbe wie die des gewöhnlichen Phosphors ist, dem er auch nach jeder anderen Richtung hin ähnlich erscheint. Nachdem nun eine grosse Anzahl von Chemikern vergebens versucht hatten, diesen Thénard'schen schwarzen Phosphor zu erhalten, fing man an, Zweifel in die Angaben Thénards zu setzen, als es endlich Blondlot gelang, schwarzen Phosphor nach dieser Methode darzustellen. Letzterer fügte nur die Aenderung hinzu, statt vielfach wiederholter Destillationen, den Phosphor zeitweise dem Sonnenlichte auszusetzen. Blondlot war übrigens wie Thénard der Ansicht, dass jeder Phosphor, wenn derselbe nur einen gewissen Grad von Reinheit hat, sich in die schwarze Modification überführen lässt. Als nun Blondlot bei seinen Versuchen die zuerst angewandte Menge verbraucht hatte, war es ihm unmöglich aus einer neuen Portion Phosphor die andere Modification zu erhalten. Derselbe schloss hieraus, dass die wahre Ursache der Ueberführbarkeit der einen Modification in die andere nicht in der Destillation liegen könnte.

Durch Zufall fand Blondlot, dass Phosphor, welcher mit der geringsten Menge Quecksilber in Berührung gewesen ist, nach der Destillation ganz das Ansehen des Thénard'schen zeigt. Statt des metallischen Quecksilbers kann auch

Digitized by Google

irgend eine Quecksilberverbindung verwandt werden. Auch genügt schon blosses Erhitzen des Phosphors mit dem Quecksilber unter Wasser, um die schwarze Modification hervorzubringen, ferner beobachtete Blondlot, dass nach 5 bis 6stündigem Erhitzen des Phosphors mit Spuren von Quecksilber der Phosphor plötzlich schwarz wurde, als derselbe erstarrte, um beim Schmelzen wieder farblos zu werden.

Es ist bemerkenswerth, welche kleine Menge Quecksilber hinreicht, um gewöhnlichen Phosphor in schwarzen überzuführen. 1 Centigrm. Quecksilber genügt für 50 Grm. Phosphor. Ferner beobachtet man, dass sich, wenn man den unter Wasser geschmolzenen Phosphor mit Quecksilber agitirt, ohne dass Luft hinzutritt, eine Art von Schaum vom Phosphor aus bildet, der ähnlich wie die Hefe bei der Gährung emporsteigt, jedoch mit dem Unterschied, dass sich hier keine Gasblasen bilden. Nach welcher Methode man auch diese Modification des Phosphors darstellt, derselbe zeigt stets dieselben Eigenschaften. Die eigenthümlichste derselben ist die, dass der schwarze Phosphor nicht homogener Natur ist, sondern dass eine Menge schwarzer Punkte in der Masse zerstreut sind. An manchen Stellen liegen die schwarzen Punkte haufenweise zusammen, während andere Theile frei von ihnen bleiben. Diese ungleiche Vertheilung der schwarzen Punkte durch die Masse erklärt einige Eigenthümlichkeiten dieser Modification des Phosphors, welche im ersten Augenblick sehr sonderbar erscheinen. So wird z. B. ein Stück Phosphor nur dann schwarz, wenn dasselbe plötzlich erkaltet, während ein andres nur dann so wird, wenn es langsam erkaltet. Bisweilen ist der obere Theil des Phosphorstücks schwarz, während der untere Theil weiss ist. Soll der Phosphor durch seine ganze Masse gleichmässig geschwärzt sein, so müssen im Augenblick, wo derselbe erstarrt, die schwarzen Punkte in einer gewissen Regelmässigkeit liegen. Es ist übrigens leicht, die färbende Substanz durch Schwefelkohlenstoff von dem Phosphor zu trennen. Destillirt man nun die Lösung des Phosphors im Schwefelkohlenstoff im Wasserstoffstrom und fängt das Destillat in einem mit kochenden Wasser gefüllten Kolben auf, so entweicht mit den Wasserdämpfen der Schwefelkohlenstoff, während sich der Phosphor am Boden des Gefässes ansammelt. Auf diese Weise regenerirt, zeigt der Phosphor seine normalen Eigenschaften und wird erst dann wieder schwarz, wenn er mit Quecksilber erhitzt ist. Die Menge der erhaltenen färbenden Substanz ist sehr gering, denn 100 Grm. geben nicht mehr als 1 — 2 Centigrm.

Digitized by Google

Blondlot konnte desshalb auch nur wenige Versuche mit derselben anstellen, doch ist es ihm möglich gewesen, die Frage, ob die färbende Materie Quecksilber enthält, zu beantworten. Rührte nemlich das Pigment von einem schwarzen Phosphor her, welcher durch einfaches Erhitzen oder durch eine einzige Destillation mit Quecksilber erhalten war, so fand Dieser dasselbe stets quecksilberhaltig. Stammte dagegen das Pigment von einem Phosphor her, welcher durch 5—6 mal wiederholte Destillation nach einmaliger Berührung mit Quecksilber gereinigt war, so war in dem schwarzen Pigment nicht die geringste Spur Quecksilber aufzufinden, woraus zu schliessen ist, dass zur Bildung des Pigmentes die Gegenwart von Quecksilber zwar nothwendig ist, dass aber ein Gehalt des Quecksilbers bei der Reinigung verschwindet. Das Pigment scheint flüchtiger zu sein als der normale Phosphor, denn wenn man schwarzen Phospor fractionirt destillirt, so beobachtet man, dass die zuerst übergehenden Theile des Destillats sich am leichtesten durch Abkühlung wieder in die gefärbte Modification überführen lassen, während die letzteren fast immer weiss bleiben und auch weniger reich an Pigment sind, als die zuerst übergegangenen Theile. Was nun auch das Pigment des schwarzen Phosphors sein mag, so wird es künftighin sehr leicht sein, grosse Mengen von dieser Modification des Phosphors darzustellen. Der Gedanke, dass dieses Pigment Schwefelquecksilber sein könnte, da der Phosphor meistens kleine Mengen von Schwefel enthält, lag nahe, doch widerspricht dieser Annahme der Umstand, dass chemisch reiner Phosphor dasselbe Resultat giebt. Anderseits ist in dem schwarzen Phosphor stets so äusserst wenig Pigment enthalten und auch weder durch einen Ueberschuss an Quecksilber, noch durch längere Einwirkung zu vergrössern, dass man sich die Frage vorlegen kann, ob nicht diese begränzte Production anzeigen könnte, dass der Phosphor kein absolut homogener Körper ist, sondern irgend welche Modification in sich schlösse, welche die Eigenschaft besässe, durch die Einwirkung des Quecksilbers so verändert zu werden. Doch wenn dem so wäre, so würde nach Entfernung des Pigments mittelst Schwefelkohlenstoff der regenerirte weisse Phosphor nicht mehr die Eigenschaft haben dürfen, wieder bei der Abkühlung schwarz zu werden. Man sieht aus allen diesen Erwägungen, dass die Frage, was das Pigment des schwarzen Phosphors sei, noch eine offene ist. (*Journal de Pharm. et de Chimie. Juniheft 1870.*). *Sch.*

Digitized by Google

Verwendung der Infusorienerde.

Vor etwa 30 Jahren wurde bei Oberohn im Amt Bergen (Provinz Hannover) ein Kieselerdelager entdeckt, das erst in neuerer Zeit abgebaut und verwerthet wird. Seine Mächtigkeit wechselte zwischen 12 und 18 Fuss; es ist an einzelnen Stellen bei 40 Fuss Teufe noch nicht durchbohrt. Im Laufe des letzten Jahres wurde die Ausbeutung desselben und die Verwendung der gewonnenen Kieselerde wesentlich ausgedehnt. Der Betrieb befindet sich nach dem Berggg. gegenwärtig in den Händen von 3 Unternehmern.

Der Kaufmann H. W. Kasten in Hannover hat in seinem regelmässig geführten Tagebau, in dem die Kieselerde in vorzügl. Reinheit und in bedeutender Mächtigkeit vorkommt, grosse Quantitäten gefördert, die vorzugsweise zur Fabrication von Dynamit, Ultramarin, Wasserglas, Emaillen u. Glasuren Verwendung gefunden haben. Auch wurde eine nicht unbeträchtl. Menge als Putzpulver verbraucht.

Die Kaufleute Berkefeldt und Mündter in Hannover haben gleichfalls erhebliche Quantitäten gewonnen und zur Herstellung von Dynamit versendet. Der Kaufmann Jankel in Lüneburg hat angeblich mehre Schiffsladungen davon für Hamburger Rechnung noch Schottland expedirt. Bei der Versendung der Kieselerde ist grosse Aufmerksamkeit erforderlich, sowohl um eine reine, als auch um eine trockene Waare zu liefern. Ein hoher Wassergehalt würde die Fracht unverhältnissmässig vertheuern.

Die Kieselerde aus Diatomeenschaalen wurde bisher verwendet:

1) als Düngemittel für an löslicher Kieselerde armen Boden;

2) als Polir- und Putzmittel für alle Metalle, sowohl trocken, als mit Wasser, Spiritus, Petroleum; als Schleifmittel zum Abschleifen des Polirgrundes;

3) als schlechter Wärmeleiter zur Füllung von Eisschränken, feuerfesten Schränken u. s. w.;

4) zu leichten Ziegeln. Die Kuppel der Sophienkirche in Constantinopel soll aus Kieselguhr von Rhodus gewölbt sein, die auch das Material zu den „schwimmenden Steinen“ der Alten lieferte;

5) als Absorptionsmittel für Flüssigkeiten aller Art. Sie absorbirt das Drei- bis Fünffache ihres eigenen Gewichts von damit gemengtem Wasser, Oel, Nitroglycerin etc. Besonders ist hier der Dynamit zu

erwähnen, der aus mit Nitroglycerin (Sprengöl) getränkter Kieselerde besteht.*)

6) Als Füllungsmittel für Siegellack, Papier und besonders für Seifen. Eine geringe Menge genügte schon, um das Abtropfen des Siegellacks zu verhindern. Bei der Seife dient sie nicht als einfaches Mittel zur Gewichtsvermehrung, sondern vielmehr zur Erhöhung der reinigenden Wirkung der Seife beim Gebrauch;

7) als Zusatz zum Modellirthon. Sie verhindert dabei das Reissen, sowohl beim Trocknen als auch beim Brennen (Verwendung als Formsand);

8) zur Darstellung von Steinkitt. Gleiche Theile Kieselerde und Bleiglätte und $^1/_2$ Theil zu Pulver gelöschter Kalk mit Leinölfirniss zu steifem Teige angerührt, bilden eine Masse von sehr bedeutender Bindekraft, die auch nach einiger Zeit die Härte des Sandsteines annimmt und zum Kitt von Stein, Metall und Holz sich vorzügl. eignet.

Mit geschmolzenem Harz (Colophonium) und Schwefel gemengt, bildet die Kieselerde nach dem Erkalten eine steinharte und sehr zähe Masse, die als Kitt vielfacher Verwendung fähig ist. Verwendung als Cement-Stuck;

9) zur Thonfabrikation; 10) zur Glasfabrikation;

11) zu Glasuren, besonders bei Fayencegegenständen;

12) zur Glasmalerei und zu Emaillen (in den Rheinländern, Frankreich, Italien, z. B. Venedig);

13) zu Wasserglas (in der Provinz Hannover);

14) zur Smalt- und Ultramarinfabrikation (am Mittel- und Niederrhein, in Rheinhessen, Bayern, Provinz Hannover).

Auch wird von den oben Genannten chemisch reine Kieselerde geliefert. Der Preis schwankt je nach der Reinheit und der bezogenen Quantität zwischen $^1/_3$ bis $3^1/_2$ Thaler pro Centner. Schliesslich sei noch erwähnt, dass die Kieselerde bei Oberohn so ausgedehnt vorkommt, dass an

---

*) Diese hohe Absorptionsfähigkeit des Kieselguhrs von Hermannsburg bei Bergen, Lüneburg, Hannover habe ich schon im Jahre 1851 bestimmt; man vergleiche H. Ludwig's Grundzüge der analyt. Chemie zum Gebrauch in landwirthschaftl.-chemischen Laboratorien, 1851. S. 453: „Während 100 Gew.-Th. Quarzsand nur 20 bis 25 Gew.-Th. Wasser zurückhalten, können 100 Th. dieses Kieselguhrs 463 Theile Wasser zurückhalten.“ Auch eine Analyse dieses Kieselguhrs findet sich a. a. O. Seite 442 und 1862, Bd. 110, S. 100. Archiv d. Pharmacie 2 Reihe (1856). Bd. 86. S. 139.

Digitized by Google

ein Erschöpfen in Jahrhunderten nicht gedacht zu werden braucht. (*D. Ind.-Z.; daraus in den Industrieblättern vom 29. Sept. 1870.*). *H. L.*

Neue Amerikanische Methode der Stahlbereitung.

Ein mit Salpeter oder mit in der Hitze Sauerstoff entwickelnden Oxyden gefüllter, an einer Seite offener Kasten wird, mit der Oeffnung nach unten, in einem gewöhnlichen Puddelofen in das Bad von geschmolzenem Metall gebracht. Bei der Hitze des Ofens entwickelt sich alsbald Sauerstoff und dringt unter den Seiten des Kastens her durch das flüssige Eisen, darin den Kohlenstoff, Phosphor, Schwefel und das Silicium oxydirend. Zugleich bilden sich aus den Salzen Flüsse, die die Reduction der Eisenerze befördern. Die Vortheile der neuen Methode sollen darin liegen, dass weniger Abgang, also höhere Ausbeute erzielt wird und dass man aus unreinen Erzen einen eben so guten Stahl erhält, wie wenn derselbe aus Eisensauen der besten Sorte bereitet wäre. Diese Methode gestattet auch die Anwendung von Legirungen, die in die Büchse gethan werden und sich dem Eisen während der Decarbonisation und Reinigung incorporiren. Man soll damit Stahl erhalten, der dreimal so dehnbar und zähe ist als das beste Schwedische Eisen. (*Journ. of applied Chemistry. Vol. IV. Nr. 10. Octbr. 1869. p. 158.*). *Wp.*

Zur Analyse des Gusseisens

bemerkt Ch. Mène (Compt. rend. t. 68, p. 449) im Anschluss an die Arbeit Berthelot's über den Kohlenstoff des Gusseisens Folgendes:

Beim Auflösen des Gusseisens in Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure oder Königswasser entwickelt sich immer zunächst ein Kohlenwasserstoff. Dann scheidet sich Kohle ab, gemengt mit kleinen gelben Blättchen, welche Graphitsäure sind. Später entstehen lösliche Kohlenhydrate, und zwar in so erheblicher Menge, dass es unmöglich wird, das Eisen in der Lösung mit übermangansaurem Kali zu bestimmen, da eine nicht zu bestimmende Quantität desselben zersetzt wird. Um desshalb keine irrigen Resultate zu erhalten, ist es nöthig, vor der Titrirung mit übermangansaurem

Digitized by Google

Kali alle organische Substanz durch Glühen zu zerstören. (*Journ. f. pr. Ch. 1869. I. Bd. S. 383—384.*).

B. E.

Bestimmung des Schwefelgehalts im Roheisen nach W. Gintl.

Die bisher zur Bestimmung des Schwefels im Roheisen angewandten Methoden beruhen wesentlich auf zwei Principien. Entweder wird der vorhandene Schwefel mit dem Roheisen zugleich oxydirt und die gebildete Schwefelsäure im Barytsalz gewogen, oder er wird zunächst in Schwefelwasserstoff übergeführt, dieser mit einem geeigneten Metallsalze umgesetzt, das gebildete Schwefelmetall direct gewogen, oder diess erst wieder oxydirt, ein passendes schwefelsaures Salz dargestellt und hieraus der ursprüngliche Schwefelgehalt berechnet. Die ersteren sind ziemlich unzuverlässig und kaum anzuempfehlen, während letztere unter Beachtung der erforderlichen Sicherheitsmaassregeln völlig genaue Resultate erreichen lassen. Dagegen sind eben diese letzteren Methoden ziemlich mühevoll und zeitraubend. Völliger Sicherheit halber ist man ausserdem immer genöthigt, den in Salzsäure unlöslichen Rückstand mit salpetersaurem und kohlensaurem Natron zu schmelzen, und die so erhaltene Masse weiter auf Schwefelsäure zu prüfen und diese nöthigenfalls zu bestimmen. Die Fehlerquellen werden durch diess complicirte Verfahren eben nicht vermindert.

Ein einfacheres Verfahren zur Bestimmung des Schwefelgehaltes im Roheisen, vom Verf. aufgefunden und als recht brauchbar mitgetheilt, ist das folgende:

Man übergiesst eine abgewogene, nicht zu geringe Menge des zu prüfenden mässig fein vertheilten Roheisens in einem geräumigen Glaskolben mit etwa der 20fachen Menge einer mässig concentrirten, vom Säureüberschuss möglichst befreiten Eisenchloridlösung, und digerirt, unter geneigter Stellung des Kolbens, 8—10 Stunden bei 23—30° C.

Unter schwacher Gasentwicklung und Bildung von Eisenchlorür erfolgt in angegebener Zeit Lösung der Hauptmenge des Eisens, und es hinterbleibt eine lockere, schwarze Masse, welche neben geringen Mengen noch ungelösten freien Eisens, sämmtlichen Graphitkohlenstoff, Schwefel, Phosphor, sowie fast den gesammten Siliciumgehalt des Roheisens einschliesst. Wird nunmehr dieser, nicht weiter lösliche Theil auf einem

Digitized by Google

Filter gesammelt, möglichst rasch gewaschen und endlich getrocknet, so kann man durch dessen directe Oxydation leicht sämmtlichen Schwefel in Schwefelsäure überführen und als Barytsalz weiter wägen. Die Oxydation wird in der Art vorgenommen, dass man die genannte rückständige Masse sammt dem Filter in einen Porcellantiegel einträgt, dessen Boden mit einer Schicht eines Gemenges von drei Theilen salpetersaurem und einem Theile Aetzkali überdeckt ist, und nach dem Eintragen des zu oxydirenden Materials dieses weiter mit einer Partie des oxydirenden Gemenges überschichtet. Der so beschickte Tiegel wird erst nach und nach stärker erhitzt, und zwar so lange, bis eine möglichst vollständige Oxydation erreicht ist. Die erhaltene Schmelze, welche nunmehr allen Schwefel als schwefelsaures Salz neben gleichzeitig entstandenem phosphorsauren, kohlensauren und kieselsauren Salze und einer Partie von Eisenoxyd enthält, wird in Wasser gelöst, die Lösung vom Ungelösten abfiltrirt, aus dem klaren Filtrate nach dem Ansäuern mit Salzsäure mittelst Chlorbaryum sämmtliche Schwefelsäure als Barytsalz gefällt, und als solches gewogen. Die Resultate fallen sehr genau aus.

Bei Anwendung dieses Verfahrens wird sich mit Leichtigkeit auch die Bestimmung des Phosphorgehaltes ausführen lassen. Auch die des Siliciumgehaltes für Fälle, wo es nicht auf äusserste Genauigkeit ankommt, wird nebenbei ohne wesentliche Schwierigkeit zu erreichen sein. (*A. d. 58. Bde. d. Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien. Juli 1868 übergeg. ins Journ. f. pr. Ch. 1868. III. Bd. S. 114—117.*)

B. E.

Ueber die Zersetzung der Eisenoxydsalze.

Erhitzt man eine neutrale Eisenchloridlösung, welche so verdünnt ist, dass ihre Farbe kaum erkennbar ist, so sieht man, dass sich die Flüssigkeit bei 270 C. stark färbt und die charakteristische Farbe des basischen Eisenchlorids annimmt. Diese Umänderung findet ohne Salzsäureentwicklung statt, wenn man dieselbe in geschlossenen Gefässen ausführt, wo die Flüssigkeit nach dem Erkalten die Färbung, welche ihr die Hitze gegeben hat, bei saurer Reaction behält. Die chemischen Eigenschaften des Eisensalzes sind gänzlich andere geworden. Gelbes Blutlaugensalz giebt z. B. kein Berlinerblau. Seesalzlösung fällt aus der durch Erhitzen modificirten

Digitized by Google

Eisenchloridlösung gelatinöses Eisenoxydhydrat, welches nach der Fällung sofort gewaschen sich in Wasser löst, wenn es nur geringe Mengen von Salz enthält. Die Löslichkeit in Wasser verliert dasselbe, wenn man es 1—2 Tage mit seinem Fällungsmittel in Berührung lässt. Wird die durch Wärme modificirte Eisenchloridlösung der Dialyse unterworfen, so erhält man eine fast eisenfreie Salzsäure und lösliches Eisenoxyd, welches in dem Dialysator bleibt. Bei 70° zersetzt sie sich in Salzsäure und in Wasser und verdünnter Salzsäure lösliches Eisenoxyd, welches in der Mehrzahl von Salzlösungen unlöslich ist, eine Eigenschaft, welche mit der des von Graham durch Dialyse aus basischen Eisenoxydlösungen erhaltenen übereinstimmt. Debray glaubt nicht, dass sich Eisenchlorid in Salzsäure und basisches Eisenchlorid zersetzt, weil die Existenz dieser löslichen basischen Verbindung als bestimmte chemische Verbindung wenig vereinbar erscheint mit ihrer Zersetzbarkeit durch Dialyse. Es scheint demselben die Annahme, dass diese Verbindung eine Auflösung von colloïdalem Eisenoxyd in Salzsäure oder wenigstens in gewöhnlichem Eisenchlorid sei, richtiger.

Erhitzt man auf dem Wasserbade eine verdünnte Lösung von Eisenchlorid und ersetzt das verdampfte Wasser, so verwandelt sich das lösliche Oxyd nach und nach in die isomere Modification des Eisenoxyds von Péan de Saint-Gilles, d. h. eines aus gelöstem essigsauren Eisenoxyd durch längere Einwirkung von Wärme dargestellten Eisenoxyds, welches unlöslich ist in verdünnten Mineralsäuren und in der Mehrzahl der Salzlösungen. Dasselbe Eisenoxyd stellte Scheurer-Kestner auch aus salpetersaurem Salze dar. Debray giebt als Resultat seiner Untersuchungen an, dass die erste Wirkung der Wärme auf die Eisensalze einbasischer Säuren die ist, dass sie sich in Säure und Oxyd zersetzen, welche aber nur dann getrennt bleiben, wenn die Säure verdünnt ist und dass das lösliche Oxyd sich in das hydratische Metaoxyd von Péan de Saint-Gilles umformt, welches verschieden von dem Graham'schen ist. Die Lösungen der Eisenoxydsalze zweibasischer Säuren, z. B. der Schwefelsäure, geben nur dann unlösliche Salze, wenn man dieselben der Wärme unterwirft. Debray giebt ferner an, dass sich einige Eigenthümlichkeiten der Eisenoxydsalze durch die oben angeführten Thatsachen erklären lassen. So kann man durch eine bekannte Methode Eisen von Mangan trennen, indem man zuerst beide in Chlorüre verwandelt, darauf das Eisen oxydirt und nachdem der Ueberschuss von Säure unvollständig durch Soda entfernt ist,

Digitized by Google

der siedenden Flüssigkeit essigsaures Natron hinzufügt. Das Eisenoxyd fällt allein in der sauren Lösung heraus. Debray erklärt die Theorie dieses Prozesses so. Das essigsaure Eisenoxyd, gebildet aus dem Eisensalz und dem essigsauren Natron, zersetzt sich in der Hitze in Essigsäure und colloïdales Oxyd, unlöslich in einer Flüssigkeit, welche NaCl oder $NaO, C^4H^3O^3$ enthält. Wäscht man dieses Oxyd sofort nach der Fällung aus kaltem Wasser aus, so geht ein grosser Theil in Lösung über. Dieses vermeidet man durch Waschen mit einer Lösung von Chlorammonium. Statt des $NaO, C^4H^3O^3$ kann man auch $H^4NO, C^4H^3O^3$ anwenden. Die Trennung beider Oxyde gelingt am besten, wenn man zu der salpetersauren Lösung beider $H^4NO, C^4H^3O^3$ hinzusetzt und das Fe^2O^3 mit einer heissen Lösung von H^4NO, NO^5 auswäscht. (*Journal de Pharm. et de Chimie. Septbrheft. 1869.*). *Sch.*

Ueber das Kaliumeisensulfid.

Die Doppelverbindungen zwischen Schwefeleisen und den alkalischen Schwefelmetallen spielen im Verlauf mancher technisch wichtiger Processe, z. B. der Schmelzoperation behufs Gewinnung des gelben Blutlaugensalzes, der Darstellung von Soda nach der Le Blanc'schen Methode, eine mehr oder weniger active Rolle. Sie sind mehrfach untersucht worden; nie jedoch waren die Resultate der Untersuchungen übereinstimmend, besonders die auf Grund derselben aufgestellten Formeln nie in Einklang zu bringen. Die Ursache hiervon war hauptsächlich die, dass das Material zur Untersuchung in Form einfach geschmolzener Massen vorlag, also jegliches Kriterium der Reinheit und Homogenität entbehrte.

K. Preis ist es gelungen, ein solches Doppelsalz im krystallisirten Zustande darzustellen.

Das erste Product dieser Art, also ein krystallis. Kaliumeisensulfid war der Rückstand, welcher bei Bereitung von Schwefelcyankalium nach Liebig's Methode erhalten wurde. Nach dem Auslaugen der Schmelze mit Weingeist und Wasser blieb die Masse in Form prächtig schillernder, nadelförmiger Prismen zurück. In chemischen Werken ist allgemein die Ansicht vertreten, dass dieser Rückstand aus Schwefeleisen bestehe. Eine Untersuchung der Substanz ergab jedoch, dass ausser Schwefel und Eisen auch Kalium einen wesentlichen Bestand-

Digitized by Google

theil derselben ausmache. Quantitative Bestimmungen des Rückstandes verschiedener Operationen führten trotzdem zu keinen übereinstimmenden Resultaten. Als Grund dieser Verschiedenheit in der Zusammensetzung wurde mit Hülfe des Mikroskops die Einlagerung einer schwarzen, amorphen, glanzlosen Substanz zwischen den einzelnen, wohl ausgebildeten, stark glänzenden Kryställchen erkannt. Eine Trennung und vollständige Isolirung der Kryställchen gelang nicht, weder auf mechanischem noch chemischem Wege.

Ein Präparat von constanter Zusammensetzung aber, das auch unter dem Mikroskop sich als gleichartig erwies, frei von der amorphen Substanz, wurde erhalten durch Zusammenschmelzen eines innigen Gemenges von 5 Th. Schwefel, 5 Th. kohlensauren Kali und 1 Th. Eisen bei nach und nach hinreichend verstärkter Hitze.

Nach dem Auswaschen bildet das so erhaltene Kaliumeisensulfid nadelförmige Kryställchen bis 5 Mm. lang, von starkem halbmetallischen Glanze, röthlich violett gefärbt mit einem Stich in's Gelbliche, stark an das Aussehen des krystallisirten übermangansauren Kalis erinnernd.

Das spec. Gew. wurde zu 2,563 gefunden. Die Analysen von Producten verschiedener Darstellungen, stimmen am besten mit der empirischen Formel KFe^2S^4, die rationelle Formel scheint KS, Fe^2S^3 zu sein.

Bei Luftzutritt erhitzt, verliert es den Glanz und wird roth durch gebildetes Eisenoxyd. Von verdünnten Säuren wird es anfangs heftig angegriffen, bald aber hört die Einwirkung fast vollständig auf. Concentrirte Salzsäure zersetzt es unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff und Ausscheidung von Schwefel. Beim Digeriren mit Cyankaliumlösung bildet sich Ferrocyankalium, nebenbei auch etwas Schwefelcyankalium; nebstdem ist in der Flüssigkeit Schwefelkalium enthalten, während der Niederschlag schliesslich blos aus Schwefeleisen besteht.

Beim Behandeln des beschriebenen Schwefeleisenkaliums mit einer kochenden Lösung von schwefligsaurem Natron verliert es seine krystallinische Beschaffenheit, wird voluminös, schleimig und sehr leicht oxydirbar. Dies neue Umwandlungsproduct ist in Wasser mit grüner Farbe löslich. Das Schwefligsäuresalz wandelt sich bei der erwähnten Operation theilweise in Unterschwefligsäuresalz um, auf Kosten des Fe^2S^3, welches 1 Aeq. Schwefel abgiebt, so dass der Rückstand als eine Verbindung von Einfach-Schwefelkalium mit Einfach-

Schwefeleisen angesehen werden kann. Hieraus lässt sich nun schliessen, dass diese Verbindung in wechselnder Menge dem KS, Fe^2S^3 beigemengt, eine wechselnde Zusammensetzung derartiger Producte bedingen muss.

Im Allgemeinen bildet sich bei höherer Temperatur mehr des krystallisirten Sulfids, bei niedrigerer mehr des amorphen.

Die Bildung von Kaliumeisensulfiden beim Schmelzprocesse behufs der Fabrikation von gelbem Blutlaugensalz ist längst ausser allen Zweifel gestellt. Auf Grund vorstehend entwickelter Thatsachen lässt sich der Zusammenhang zwischen Schmelzhitze, Laugenfärbung und Ausbeute erklären. Je nach der Temperatur im Schmelzofen wird der Erfolg ein verschiedener sein. Bei höherer Temperatur Bildung von unlöslichem Kaliumeisensulfid, weingelbe klare Laugen und grössere Ausbeute. Bei niedrigerer Temperatur Bildung von mehr oder weniger löslichem Kaliumeisensulfid neben unlöslichem, grüne, trübe Laugen, geringere Ausbeute an Salz.

Die Bildung des Schwefeleisenkaliums erklärt auch theilweise den Verlust an Kalisalzen, der sich bei der Blutlaugensalzfabrication ergiebt. (*Journ. f. pr. Ch. 1869. II. Bd. S. 10—17.*). *B. E.*

Platin aus Lappland.

In einem Briefe, datirt Stockholm den 11. Mai 1870, meldet Prof. Nordenskjöld, dass man unter dem Golde, welches im letzten Sommer in ziemlicher Menge und zuweilen in grossen Stücken im Sande beim Joasoflusse im nördlichen Lappland gefunden worden ist, auch Platin angetroffen hat, welches bisher in der sonst an eigenthümlichen Metallen so reichen Granitregion Scandinaviens noch nicht entdeckt wurde. (*Poggendorff's Annalen, Juni 1870.*). *Hbg.*

Digitized by Google

II. Organische Chemie.

Neue Bildung von Allylalkohol nach Henniger und Tollens.

Bekanntlich wird die Oxalsäure beim Erhitzen mit Glycerin in Kohlensäure und Ameisensäure zerlegt, welche letztere aus dem Gemenge durch Zusatz von Wasser oder einer neuen Menge Oxalsäure und nachherige Destillation gewonnen werden kann. Erhitzt man jedoch das Gemenge von Glycerin und Ameisensäure ohne Zusatz weiter, so destillirt Allylalkohol über. Die Ameisensäure wirkt hierbei auf das Glycerin ein, es entsteht Allylalkohol $C^6H^6O^2$, Wasser und Kohlensäure. Das gereinigte Product beträgt ein Fünftel der angewandten Oxalsäure.

Der Allylalkohol ist eine farblose Flüssigkeit, von stechendem Geruch; er siedet bei 91°C. (*Aus Compt. rend. in Journ. f. pr. Ch. 1869. II. Bd. S. 183—185.*). *B. E.*

Ein dem Caprylalkohol isomerer Alkohol.

Bekanntlich stellte Würtz vor mehren Jahren aus Jodamylen durch Einwirkung von feuchtem Silberoxyd das Amylenhydrat dar und zeigte, dass auch aus anderen Kohlenwasserstoffen ähnliche Verbindungen erhalten werden können. Jodcaprylen verhielt sich jedoch anders. Der Kohlenwasserstoff wurde zum grössten Theil regenerirt und nur eine kleine Menge eines oxydirten Körpers erhalten.

P. de Clermont hat die Versuche wieder aufgenommen und theilt (Compt. rend. t. 66, p. 1211) mehres über einige neue Caprylenverbindungen und das Caprylenhydrat mit.

Gestützt auf diese Versuche zieht er den Schluss, dass dieser Alkohol, wenn er auch in seinen Verbindungen dem Caprylalkohol von Bouis sich ähnlich verhält, doch nur isomer mit diesem ist. (*Journ. f. pr. Ch. 1869. I. Bd. S. 184—185.*). *B. E.*

Digitized by Google

Vierfach - Bromkohlenstoff

haben Bolas und Groves dargestellt: 1) durch Erhitzen von Schwefelkohlenstoff mit Bromjod in einem zugeschmolzenen Rohr, 2) durch Erwärmen von Brompikrin (CBr^3NO^2) mit Bromjod in einer mit Condensirungsrohr versehenen Flasche, 3) durch Erhitzen von Bromoform ($CHBr^3$) mit Bromjod im zugeschmolzenen Rohr. Durch Destillation erhält man die Verbindung rein. Sie bildet weisse Krystalltafeln von ätherischem Geruch und süsslichem Geschmack, schmilzt bei 91°, ist unlöslich in Wasser, löslich in Aether, Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Bromoform und Benzol. Natriumamalgam bildet damit zunächst Bromoform und dann Dibromäthylen. (*Pharm. Journ. and Transact. Jun. 15. 1870. Sec. Sér. Vol. XI. Nr. XIII. p. 846.*). *Wp.*

Methyläther

wird von Dr. Richardson als rasch wirkendes Anaestheticum empfohlen. Da die Verbindung, durch Erhitzen von 1 Thl. Methylalkohol mit 2 Thl. starker Schwefelsäure erhalten, selbst unter Null gasförmig ist, aber von Aethyläther stark absorbirt wird, so leitet man zweckmässig jenes Gas in Aether und verwendet die Lösung. *Wp.*

Substitutionsproducte der Cellulose und Stärke, des Zuckers u. arabisch. Gummi's v. Schützenberger.

Dieselben werden erhalten durch Behandlung der betreffenden Substanzen: Baumwolle, Stärke etc. mit wasserfreier Essigsäure bei 150° — 180°. Wie im Pyroxylin Wasserstoff durch Stickstoffoxyd substituirt ist, so hier durch Acetyl. Der neue, aus Baumwolle oder reinem Filtrirpapier dargestellte Körper hat die Formel $C^6H^7(C^2H^3O)^3O^5$. Es sind darin also drei Atome Wasserstoff durch 3 At. Acetyl ersetzt. Man erhält ihn durch mehrstündiges Erhitzen von Baumwolle mit dem 6 — 8fachen Gewicht wasserfreier Essigsäure, worin sich jene zu einem dicken Syrup auflöst. Diese Auflösung, in Wasser gegossen, giebt einen flockigen Niederschlag, der ausgewaschen, getrocknet, dann wieder in concentrirter Essigsäure gelöst,

Digitized by Google

mit Kohle entfärbt und schliesslich wieder mit Wasser gefällt wird. Er ist in Wasser, Alkohol, Aether und Benzin unlöslich, löslich in Vitriolöl. Mit verdünnten Alkalien gekocht, giebt er ein essigsaures Salz unter Regeneration der Cellulose.

Wendet man weniger Essigsäureanhydrid und niedrigere Temperatur an, so werden nur ein oder zwei Atome Wasserstoff substituirt. Eine völlige Auflösung der Baumwolle findet dann nicht statt. Stärke löst sich nicht in wasserfreier Essigsäure, sondern schwillt blos darin auf. Das Product hat die Formel $C^6H^7(C^2H^3O)^3O^5$. Es wird mit Jod nicht blau.

Glykogen giebt bei 155° mit wasserfreier Essigsäure ein unlösliches Product = $C^6H^7(C^2H^3O)^3O^5$. Arabisches Gummi bei 150° mit zwei Theilen wasserfreier Essigsäure schwillt auf, ohne sich zu lösen. In dem Product sind nur 2 At. Wasserstoff substituirt, in höherer Temperatur und mit einem Ueberschuss an wasserfreier Essigsäure entsteht ein Körper = $C^{12}H^{15}(C^2H^2O)^5O^{10}$. (*Pharmac. Journ. and Transact. Octbr. 69. Sec. Sér. Vol. XI. Nr. IV. p. 232.*). *Wp.*

Ueber ein in Wasser unlösliches Dextrin.

Musculus hat früher durch Erhitzen von Stärke mit Eisessig ein in Wasser unlösliches Dextrin dargestellt. Dieses Dextrin besteht aus Fragmenten der Stärkekügelchen, deren Structur trotz der chemischen Veränderung, die sie erlitten haben, dieselbe geblieben ist. Durch mehrstündiges Erhitzen mit Wasser auf 100° C. wird dieses Dextrin in Wasser löslich und bildet nach dem Verdampfen ein dem gewöhnlichen Dextrin ähnliches gelbliches Pulver. Verdampft man nicht bis zur Trockniss, sondern nur bis zur Syrupconsistenz und stellt diese concentrirte Lösung an einen kühlen Ort, so trübt sich dieselbe nach einigen Tagen, indem sich eine unlösliche Substanz absondert, welche aber in der conc. Flüssigkeit suspendirt bleibt. Mit vielem Wasser verdünnt, lässt diese das unlösliche Pulver herausfallen. Dasselbe ist unlösliches Dextrin, zeigt aber unter dem Mikroskop keine Spur von Structur, sondern ist gänzlich amorph, unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Wasser von circa 50°, beim Erkalten sich nicht ausscheidend. Durch Eindampfen bis zur Trockniss wird dieses in Wasser lösliche Dextrin wieder unlöslich. In Pulverform färbt Jod dasselbe rothbraun, in Lösung rothviolett. Dasselbe Product erhält man bei der Einwirkung

Digitized by Google

von Diastase auf Stärke, wenn man dieselbe unterbricht, sobald Jod die Flüssigkeit rothviolett färbt. Das durch Kochen von Stärke mit verdünnter Schwefelsäure erhaltene Dextrin ist unlöslich, doch zeigt dasselbe andere Eigenschaften, als das oben erwähnte. Unter dem Mikroskop erscheint dasselbe zusammengesetzt aus einer Menge kleiner rundlicher Körner. Je länger diese in der Flüssigkeit sich befinden, um so grösser werden sie. Diese Körner sind unlöslich in kaltem Wasser, lösen sich aber schnell in Wasser von 50° und scheiden sich nicht beim Erkalten der Lösung aus. Verdampft man die Lösung bis zur Syrupconsistenz, so bilden sich die Körner von Neuem. Beim Eindampfen zur Trockniss scheidet sich eine in kaltem Wasser unlösliche und amorphe Substanz aus, welche der durch Diastase oder Essigsäure erhaltenen sehr ähnlich ist, unterscheidet sich aber von dieser nicht allein durch ihre granulöse Structur, sondern auch durch Färbung, welche sie mit Jod giebt. Sie färbt sich nemlich im festen Zustande mit Jod rein blau und im flüssigen Zustande weinroth. Jod färbt die Dextrinkörner nicht, sondern trennt sie von einander. Beobachtet man diese Erscheinung unter dem Mikroskop, so sieht man die Kügelchen nach und nach verschwinden und bald bemerkt man nur eine gleichmässig blau gefärbte amorphe Masse. Die beiden von Blondlot beschriebenen Dextrinarten haben dasselbe Drehungsvermögen ($\alpha = + 208^0$), während bei dem gewöhnlichen Dextrin $\alpha = + 138^0$ ist. (*Journal de Pharm. et de Chimie. Juniheft 1870.*). *Sch.*

Ueber eine neue Methode zur Bestimmung des Traubenzuckers.

Liebig sagt in seiner Untersuchung über die Gährung, dass in einer Mischung von Hefenwasser und Rohrzuckerlösung ein Zusatz von Blausäure die Umwandlung des Rohrzuckers in Traubenzucker durch die organische Substanz des Hefenwassers nicht verhindert. Man erhält nach Sättigung dieser Lösung mit Quecksilberoxyd und Erhitzen zum Sieden unter Zusatz von Natronlauge einen Niederschlag von Quecksilber, der unter gleichen Verhältnissen in einer mit Rohrzucker versetzten Cyanquecksilberlösung nicht erscheint. Eine alkalische Lösung von Cyanquecksilber wird durch Traubenzucker vollständig zu metallischem Quecksilber reducirt. K. Knapp hat diese Reaction zu einer neuen Bestimmungs-

Digitized by Google

methode des Traubenzuckers benutzt und giebt folgendes Verfahren an. Man löst 10 Grm. reines trocknes Cyanquecksilber in Wasser, setzt 100° C.C. Natronlauge von spec. Gew. 1,145 hinzu und verdünnt zu 1 Liter. Andrerseits wird käuflicher Traubenzucker bei 100° getrocknet, dann durch langes Kochen absoluter Alkohol damit gesättigt und die Krystalle, die sich beim Erkalten ausscheiden, werden zur Titerstellung verwandt.

Knapp fand, dass 400 Mgrm. Cyanquecksilber durch 100 Mgrm. wasserfreien Traubenzucker in alkalischer Lösung beim Sieden reducirt werden.

Bei der Titrirung verfährt man ganz wie bei der Anwendung der Fehling'schen Probe; man bringt demnach 40 C.C. der Cyanquecksilberlösung in einer Porzellanschale zum Sieden und lässt die circa $^1/_2$ Proc. enthaltende Zuckerlösung hinzufliessen, bis alles Quecksilber ausgefüllt ist. Die verbrauchte Zuckerlösung enthält 100 Mgrm. Traubenzucker. Zur Bestimmung des Schlusses der Reaction bringt man von Zeit zu Zeit einen Tropfen auf ein Stück schwedisches Filtrirpapier, welches ein Becherglas verschliesst, in dem sich etwas sehr concentrirtes Schwefelammonium befindet. So lange noch Cyanquecksilber in Lösung ist, entsteht auf dem Papier ein brauner Fleck. Anfangs wird der ganze Fleck braun, aber gegen das Ende bildet sich nur an seinem Rande ein hellbrauner Ring, der zuletzt nur deutlich erkannt werden kann, wenn man den transparenten Fleck gegen ein helles Fenster betrachtet.

Aus einer grossen Reihe von Zuckerbestimmungen, mit dieser und der Fehling'schen Methode angestellt, geht hervor, dass diese neue Methode ebenso scharfe Resultate giebt, als die andere, dass sie dagegen weniger Zeit erfordert und dass endlich der Hauptvorzug der neuen Methode darin besteht, dass die Probelösung leicht dargestellt werden kann und von grosser Haltbarkeit ist. (*Annalen der Chemie und Pharm. Band 154, Heft II, Mai 1870.*). *Sch.*

Ueber Curcumin, den Farbstoff der Curcumawurzel.

F. W. Daube hat zum ersten Male krystallisirtes Curcumin dargestellt, während bisher ein gelb färbender, harzartiger Körper so genannt wurde. Die gröblich zerkleinerte

Digitized by Google

Wurzel wird zunächst durch einen starken Dampfstrom von dem ätherischen Oel befreit, mit heissem Wasser gewaschen, so lange sich dieses noch färbt, abgepresst und getrocknet. Die so gereinigte Wurzel wird mit siedendem Benzol ausgezogen und zwar am besten in einem grösseren Mohr'schen Extractionsapparate. Trotz der geringen Löslichkeit des Curcumins in Benzol, muss letzteres gewählt werden, da nur in diesem die harzartigen Bestandtheile der Wurzel unlöslich sind. Die heisse Lösung scheidet beim Erkalten lebhaft orangerothe Krusten von Rohcurcumin aus. Die Krusten werden auf Fliesspapier abgepresst, in kaltem Weingeist aufgenommen und die filtrirte Lösung mit einer weingeistigen Lösung von Bleiacetat gefällt. Der ziegelrothe Niederschlag wird mit Weingeist gewaschen, in Wasser vertheilt und durch einen Strom Schwefelwasserstoffgas zerlegt. Dem Schwefelblei wird dann durch siedenden Weingeist der Farbstoff entzogen. Das so erhaltene Curcumin besteht aus orthorhombischen Krystallen, ist nicht sublimirbar, beginnt bei 165°C. zu schmelzen und zersetzt sich bei höherer Temperatur. Aether und Alkohol lösen das Curcumin leicht auf. In Mineralsäuren ist dasselbe wenig löslich, in Alkalien leichter, durch Säuren wieder fällbar. Die Analyse ergab die Formel $C^{10}H^{10}O^{3}$. (*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. Juni 1870.*).

Sch.

Terpenthinöl von seinem übelen Geruche zu befreien.

Nach Gumer's in Frankreich genommenen Patent soll man zu dem Ende das Terpenthinöl über Tannin destilliren. Die mit solchem Oele, anstatt mit Benzol gereinigten Bekleidungsstoffe sollen schon, wenn auf 65° Cels. erwärmt, jeden Geruch verlieren. (*Polytechn. Notizblatt.*). *Hbg.*

Digitized by Google

III. Botanik und Pharmacognosie.

Sumach.

In amerikanischen Zeitungen wird darauf aufmerksam gemacht, dass der Strauch, welcher den in der Färberei und Gerberei so viel verwendeten Sumach liefert, vom nördlichen New-York bis zum südlichen Virginien wild wächst, ein dem sicilischen gleiches Product liefert, aber bis jetzt nur wenig benutzt wird. In Virginien wurde im vorigen Jahr bereits für $^1/_4$ Million Dollars Sumach gewonnen und scheint die Ausbeutung in nächster Zeit grössere Dimensionen annehmen zu sollen. (*Deutsche Industrie-Zeitung. Nr. 25. 1870.*). *R.*

Der Tabaksbau

im Norddeutschen Bunde umfasste 1869:

in Preussen	21,395	Morgen.
„ Sachsen	44	„
„ Sachsen-Weimar	32	„
„ Sachsen-Meiningen	475	„
„ Sachsen-Altenburg	1	„
„ Sachsen-Gotha	2	„
„ Anhalt	608	„
„ Schwarzburg-Rudolstadt	506	„
	23,063	Morgen.

Die Bruttoeinnahme an Tabakssteuer betrug 191,901 Thlr., die Nettoeinnahme 163,727 Thlr. (*Deutsche Industrie-Zeitung. Nr. 25, 1870.*). *R.*

Die Trüffel.

Die Gelehrten betrachten die Trüffel als eine Art Champignon; diese Behauptung kann sich jedoch neuern Forschungen gegenüber kaum halten. Den letztern zufolge wäre die

Digitized by Google

Trüffel nichts als ein unter dem Boden wachsender Gallapfel, bei dessen Bildung die Natur folgendermaassen verfährt. Im Monat Juli und August dringt eine kleine Fliege mit bläulichen Flügeln und einem sehr langen Leibe in den Boden, wo sie Eichwürzelchen und verschiedene andere Stoffe findet, welche sie zu lieben scheint. Mit ihrem Rüssel sticht sie in die Würzelchen und legt in die Wunde ihre Eier; aus dieser Wunde strömt eine zähe Materie, welche eine kleine Knolle bildet. Um sich aber völlig auszubilden, muss sie an der Wurzel kleben bleiben, denn aus ihrem Saft schöpft sie die Stoffe, aus denen sie sich bildet.

Die von der Fliege gelegten Eier bleiben in demselben Zustande, bis die Trüffel zu reifen beginnt, dann öffnen sie sich und verzehren ihr Gefängniss. Ist die Larve vollkommen entwickelt, so baut sie sich in ein Gehäuse ein und bleibt darin bis zu den ersten schönen Tagen. Sie verwandelt sich darin in eine Fliege, die wieder weitere Generationen zeugt, deren Aufgabe es ist, uns mit dieser köstlichen Nahrung zu versehen. Der Vorgang ist derselbe wie bei den Galläpfeln. Wäre die Trüffel ein Champignon, müsste man sie auf Mistbeten erzeugen können; aber alle Versuche sind bis jetzt misslungen. Warum ist ferner, wenn die Monate Juli und August trocken sind, die Trüffelernte schlecht? Die Gelehrten wissen dafür keinen Grund; wer die Trüffel aber für einen unter dem Boden wachsenden Gallapfel hält, antwortet: weil die Fliegen den harten Boden nicht durchdringen können. Warum trifft man niemals Trüffeln in dichten Gehölzen? Weil die Fliege Sonne und Licht braucht. Warum trifft man nur auf ganz nacktem Boden Trüffeln? Weil nur solcher Boden, wenn er entsprechend porös ist, den Fliegen erlaubt, bis zu den Wurzeln durchzudringen, in welche sie ihre Eier legen. Ohne Wurzeln giebt es keine guten und gesunden Trüffeln. Entscheidend ist vollends das: nimmt man eine Trüffel frisch aus dem Boden und theilt sie in zwei Theile so, dass man genau den Mittelpunkt trifft, und untersucht sie dann mit der Loupe, so wird man Eier finden. Legt man diese Eier nun in ein halb mit Sand gefülltes Kästchen und verfolgt die Erscheinungen, so wird man ganz dieselben Beobachtungen wie bei andern Fliegen machen, und bedeckt man das Kästchen mit feinem Stramin, so wird man die Trüffelfliege daran finden, die oben beschrieben.

Die Trüffel erzeugenden Länder sind dem Range nach folgende: In die erste Linie setzt man das Perigord und die umliegenden Gegenden, dann kommt die Grafschaft Venaissin,

Digitized by Google

die Provence, die Dauphiné und ein Theil von Languedoc. Ein grosser Länderstreif durchzieht Frankreich, welcher die besten Trüffeln liefert und sich von der Hoch-Dauphiné über die ganze Provence erstreckt, die Rhone überschreitet, sich bis zum Gard, Herault, Aude fortsetzt und bis Dordogne reicht. Dieser Länderstrich liegt in der Zone des Weinstocks, der Oliven- und Maulbeerbäume. Auch in Burgund findet man Trüffeln, aber es fehlt ihnen das Parfüm. Ausser den französischen haben wir noch der weissen italienischen Trüffeln, die in Piemont wachsen, und der deutschen zu gedenken, die namentlich im Harz, in Mecklenburg und Böhmen*) vorkommen und theils dunkel, theils weiss sind. (*Ueber Land und Meer. Januar 1870.*). *R.*

Ueber Jalappe.

Smith in Dublin ist es geglückt, in Irland eine Jalapenwurzel zu erzielen, welche 9,49 pC. Harz enthielt. Hanbury hat sich durch Vermittlung des Preussischen-Consuls aus Mexico lebende Knollen der sogenannten Tampico-Jalappe verschafft, aus denen er die Pflanze erzog. Es ergab sich, dass sie nicht identisch ist mit der Mutterpflanze der echten Jalappenwurzel, Ipomoea Purga, sondern eine neue Species, die Hanbury Ipomoea simulans nennt. (*Pharm. Journ. and Transact. Jan. 15. 1870. Sec. Sér. Vol. XI. Nr. XIII. p. 842 und 848.*). *Wp.*

Hasan-i-Jusaf

ist der Name eines in Indien zu medicinischen Zwecken verwendeten, auf der Oberfläche stehender Gewässer sich finden den Naturproducts, von Honigberger fälschlich als ein Samen bezeichnet, von Andern für eine Diatomacee gehalten, wahrscheinlich aber aus den Makrosporen einer Art Isoëtes, vielleicht I. velata bestehend. Es hat eine dreiseitig pyramidale Form mit convexer Basis und zeigt an jeder der dreieckigen Facetten eine hervorragende kieselige Kante, welche von Säuren nicht angegriffen wird. Beim Erhitzen in einem Glasrohr entwickeln sich daraus unter eigenthümlichem Geruch brennbare Gase. *Wp.*

*) Auch in Thüringen hie und da ziemlich häufig. *Red.*

Halle, Buchdruckerei des Waisenhauses.

Digitized by Google

ARCHIV DER PHARMACIE.

CXCIV. Bandes drittes Heft.

A. Originalmittheilungen.

I. Chemie und Pharmacie.

Die Preisfrage der Hagen-Bucholz'schen Stiftung für 1869—70.

Die Frage lautete: Gründliche Untersuchung der Bestandtheile des Mutterkorns, ihre chemischen und physikalischen Eigenschaften, sowie — wo möglich — ihrer medicinischen Wirkungen; unter Berücksichtigung der älteren Arbeiten sowohl, als auch der neueren Angaben von W. T. Wenzell über Ecbolin, Ergotin und Ergotsäure.

Es sind darauf zwei Arbeiten eingegangen.

Nr. 1 mit dem Motto:

„Ausdauer führt zum Ziele."

Der Verfasser derselben behandelt die indifferenten Bestandtheile (Fett, Harz, Zucker) nur beiläufig, erhält durch fractionirte Fällung mit Phosphormolybdänsäure zwei Basen, welche er für Ecbolin und Ergotin erklärt; die Art ihrer Ausscheidung, ihre Eigenschaften und Reactionen geben indessen nur geringe Bürgschaft für die Selbstständigkeit und Reinheit derselben. — Eine eigenthümliche Säure wurde nicht aufgefunden. — Verfasser hat sich lediglich an die Arbeiten der Vorgänger angeschlossen und eigentlich nichts wesentlich Neues geliefert. Desshalb konnte ihm auch nur die broncene Medaille und 10 Thlr. Entschädigung für gehabte Auslagen zuerkannt werden. Es ist Herr Paul Bergemann aus Wittstock, z. Z. Stud. Pharmac. in Greifswald.

Digitized by Google

Nr. 2 mit dem Motto:

„Rastlos vorwärts musst Du streben,
Nie ermüdet stille stehen,
Willst Du die Vollendung sehn.“

Diese Arbeit zeichnet sich vortheilhaft gegen Nr. 1 aus. Sie enthält eine recht gute Uebersicht über die Literatur des Mutterkorns. Ihr Verfasser hat das Fett und das in demselben enthaltene Cholesterin, ebenso die Zuckerart, das Albumin und unorganische Stoffe gut beschrieben und qualitative Versuche, hinsichtlich der ersteren recht verständig angestellt.

Auch er constatirt die Gegenwart zweier Basen, gleich Wenzell, fällt die eine (Ecbolin) durch Quecksilberchlorid, die andere (Ergotin) durch Phosphormolybdänsäure. Er findet beide in den Eigenschaften und Reactionen sehr ähnlich, im Geschmack und physiologischer Wirkung jedoch verschieden. Flüchtige Basen, d. h. Ammoniak oder substituirte Ammoniakverbindungen sind auch nach ihm im Mutterkorn nicht vorhanden, sondern bilden sich erst durch Einwirkung starker Basen. Endlich ist es ihm gelungen eine Säure, und aus ihr ein krystallisirendes Kalisalz darzustellen, die er für identisch mit Wenzell's Ergotsäure hält.

Dem Verfasser, Herrn J. B. Ganser aus Prüm, gegenwärtig bei Herrn Apotheker Leisen in Bochum, ist die silberne Medaille und 15 Thlr. Entschädigung für Auslagen zuerkannt worden.

Beide Verfasser haben eigentlich Neues nicht geliefert, sondern nur der von Nr. 2 die Arbeiten der Vorgänger vervollständigt. Zu bedauern ist, dass Keiner von Beiden sich mit dem Wiggers'schen Ergotin beschäftigt, ja es nicht einmal darzustellen versucht hat.

Der wissenschaftlich interessanteste Theil einer chemischen Untersuchung des Mutterkorns würde eine quantitative Kenntniss der Basen und Säuren sein und wurde dem Verfasser von Nr. 2, eine weitere Anerkennung für den Fall dieser Vervollständigung seiner Arbeit in Aussicht gestellt.

W. D.

Digitized by Google

Untersuchung der Bestandtheile des Mutterkorns, ihre chemischen und physikalischen Eigenschaften, sowie ihre medicinischen Wirkungen; unter Berücksichtigung der ältern Arbeiten sowohl, als auch der neueren Angaben von W. T. Wenzell über Ecbolin, Ergotin und Ergotsäure;

von J. B. Ganser aus Prüm, gegenwärtig bei Herrn Apoth. Leisen in Bochum.

Motto:
„Rastlos vorwärts musst du streben,
Nie ermüdet stille stehn,
Willst du die Vollendung sehn;“ . . . .
Schiller.

Das Mutterkorn ist, wie bekannt, schon häufig der Gegenstand chemischer Untersuchungen gewesen, ohne dass man bis jetzt genügende Kenntnisse über dessen Bestandtheile und deren Wirkung erlangt hätte. Das Directorium des Norddeutschen Apothekervereins hat daher diesen Gegenstand zu einer Preisfrage gewählt, bei deren Bearbeitung sowohl die ältern Arbeiten, als auch neuere Angaben berücksichtigt werden sollen. Ich habe es versucht die namhaftesten Arbeiten über das Mutterkorn einer eingehenden Prüfung zu unterwerfen, um so durch eine einheitliche Arbeit die Lösung dieser Frage möglichst herbeizuführen.

Das Mutterkorn wurde zu Anfange dieses Jahrhunderts zuerst in Amerika in den arzneilichen Gebrauch genommen, und zwar, wegen seiner Wirkung auf den Uterus, zuerst als wehenbeförderndes Mittel. Die ersten Mittheilungen finden wir in Andreas Buchner's Repertorium für die Pharmacie vom Jahre 1817, welche dieser einem englischen Journal entnommen hatte.

Ueber die Entstehung und die Natur des Mutterkorns herrschten lange die divergirendsten Ansichten, meist leere, jeder wissenschaftlichen Basis entbehrende Vermuthungen. Der Neuzeit blieb es vorbehalten durch eingehende Forschungen, mit Hülfe des Mikroskops, Aufklärung zu schaffen. Verschiedene Forscher, wie Tulasne und Schacht, haben dar-

gethan, dass das Mutterkorn das Endresultat in der Entwickelung des Mutterkornpilzes: Claviceps purpurea ist, welcher drei Stadien durchläuft.

Nicht sobald gelangte man zu einer gründlichen Aufklärung der Bestandtheile des Mutterkorns, sowie des wirkenden Princips in demselben, obgleich schon bald nach dem ersten Bekanntwerden Untersuchungen angestrengt wurden. Die ältern Arbeiten werde ich, da sie wegen ihrer Unvollständigkeit jetzt ohne Interesse für uns sind, nur kurz anführen.

Zuerst war es Vauquelin, der das Mutterkorn um das Jahr 1817, kurz nach der Mittheilung Buchner's, einer Analyse unterzog. Das Resultat seiner Arbeit lässt sich in sechs Sätzen zusammenfassen; doch hat die Arbeit für uns weniger Werth mehr.

Etwas später, im Jahre 1817 bis 1818, unterwarf Dr. Pettenkofer das Mutterkorn einer Untersuchung, durch welche er die Kenntniss über die Bestandtheile desselben erweiterte, und die Arbeit Vauquelins theilweise bestätigte.

Von mehr Interesse, wie diese beiden, ist für uns die Arbeit Winkler's, die dieser im Jahre 1827 veröffentlichte, und die er durch spätere Untersuchungen vervollständigte. Das Resultat der Winkler'schen Arbeiten lässt sich in acht Sätzen zusammenstellen. Winkler fand im Mutterkorn:

1) 23,2 % fettes Oel, durch Ausziehen mit Aether zu gewinnen.

2) Eine geringe Menge eines in Alkohol löslichen, in Wasser dagegen unlöslichen, nicht krystallinischen sondern schmierigen Stoffes, der bitterlich scharf schmeckte und ein mehrere Tage anhaltendes Kratzen erzeugte; ebenfalls durch Behandeln mit Aether gewonnen.

3) Bei der Destillation mit Wasser Propylamin, von ihm auch Secalin genannt.

4) Ein an Säuren gebundenes, flüchtiges Alkaloïd, dem Coniin sehr ähnlich, oder mit demselben identisch, die Wirksamkeit des Mutterkorns vorzugsweise bedingend.

Digitized by Google

5) Ameisensaure Salze, Chlorkalium und eine geringe Menge Chinovasäure.

6) Albumin.

7) Ergotin.

8) Im unlöslichen Farbstoff Eisen.

Obgleich ziemlich vollständig, wird diese Arbeit doch bald von den Arbeiten Wiggers' überholt. In seiner in Göttingen im Jahre 1831 veröffentlichten Inquisitio in secale cornutum giebt derselbe uns bedeutende Aufschlüsse, welche sich in folgenden acht Sätzen kurz zusammenstellen lassen. Wiggers' Forschung brachte uns folgendes:

1) Eine genauere Kenntniss des fetten Oeles, die Entdeckung eines krystallisirbaren Fettes und Wachses in demselben;

2) die Entdeckung des Mutterkornzuckers;

3) die Abscheidung des wirksamen Stoffes als Ergotin;

4) die Auffindung des gerinnbaren Eiweisses;

5) die Sicherstellung der Phosphorsäure;

6) die Sicherstellung des Satzes von der Abwesenheit des Stärkemehls;

7) den Nachweis, dass das Mutterkorn keine Blausäure enthält;

8) die Feststellung der procentischen Verhältnisse, in denen diese einzelnen Bestandtheile im Mutterkorn vorhanden sind.

Späterhin im Jahre 1857 stellte W. Fiedler Untersuchungen über das Mutterkorn an, hauptsächlich um die Anwesenheit des von Winkler im Mutterkorn angenommenen Propylamins zu constatiren. Herr Professor Dr. Ludwig machte im Archiv der Pharmacie vom Jahre 1863 Mittheilung über diese Arbeit. Dieselbe brachte zunächst nähere Aufschlüsse über das fette Oel und die süssen Stoffe des Mutterkorns, über dessen flüchtige Basen sie indessen weniger Licht verbreitet hat.

Eine spätere Bestimmung des von W. Fiedler dargestellten Platinsalzes, durch den Assistenten im chemischen Laboratorium zu Jena, Herrn Stahl, im Jahre 1862, lässt den Schluss ziehen, dass im Mutterkorn Methylamin und nicht,

Digitized by Google

wie man bis dahin angenommen hatte, Propylamin enthalten sei. Bei jener Bestimmung war es aber zweifelhaft geworden, ob Methylamin überhaupt, oder das durch den energischen Eingriff der Destillation mit alkalischer Lauge in die chemische Zusammensetzung des Mutterkorns gewonnene Methylamin seiner ganzen Menge nach schon fertig gebildet im Mutterkorne enthalten sei.

Die letzte Arbeit von Belang über das Mutterkorn ist von Wenzell, mitgetheilt im chemischen Centrálblatte von 1865. Wenzell fand im Mutterkorne zwei Alkaloïde, die er Ecbolin und Ergotin nannte. Dieselben sollen im reinen Zustande einen amorphen, braunen Firniss bilden, schwach bitter schmecken, sich in Wasser und Alkohol, weniger in Holzgeist lösen, dagegen in Aether und Chloroform unlöslich sein, mit Säuren amorphe Salze bilden und beim Kochen mit Kalilauge Ammoniak entbinden. Ausserdem fand er noch eine eigenthümliche Säure, die er Ergotsäure nannte.

Nach einer Mittheilung des Professors Herrn Dr. Ludwig in Jena, im Archiv der Pharmacie für 1869 enthält das Mutterkorn auch Cholesterin.

Die hier angeführten Arbeiten gaben hinlänglich Veranlassung zum Nachdenken und boten reichliche Anknüpfungspunkte für eingehende Untersuchungen, umsomehr, als es galt die Resultate der früheren Forschungen durch geeignete Wiederholungen — womöglich — zu constatiren. Ich fasste zunächst folgende fünf Punkte ins Auge:

1) die Untersuchung der fetten Stoffe;
2) die der Basen a) der flüchtigen,
b) der nichtflüchtigen;
3) die der Säure;
4) die der süssen Stoffe, und
5) die der übrigen chemischen Bestandtheile des Mutterkorns.

I. Die fetten Stoffe des Mutterkorns.

Zur Gewinnung der fetten Stoffe wurden 250 Grm. fein gepulvertes Mutterkorn mit Aether im Verdrängungsapparate

Digitized by Google

so lange extrahirt, als der Aether noch gefärbt ablief. Von den vereinigten Auszügen wurde im Dampfbade der Aether abgezogen. Derselbe hatte keinerlei flüchtige Bestandtheile mit herübergenommen, reagirte vielmehr ganz neutral. Die Ausbeute an fettem Oele betrug 75 Grm. = 30 Procent. Dasselbe ist dickflüssig, bräunlich gelb, riecht eigenthümlich und schwachranzig und schmeckt fade, später etwas bitter und kratzend. Mit höchst rectificirtem Weingeist geschüttelt, gab es an diesen keine freien Säuren ab, färbte denselben jedoch gelb. Bei näherer Untersuchung stellte sich heraus, dass derselbe aus dem Oele einen dessen dunkle Farbe, den Geschmack und Geruch bedingenden Körper auflöste, der sich gegen Reagentien wie ein Harz verhielt. Das harzfreie Oel ist von schön hellgelber Farbe, fast ganz geruchlos und von mildem, nur schwach ranzigem Geschmack.

Das fette Oel ist ausser in Aether noch klar löslich in Chloroform, Benzin, ätherischen und fetten Oelen.

Aus dem Mutterkornöle wurden durch absoluten Alkohol beim Sieden 2 % gelöst, die sich jedoch beim Erkalten zum Theil wieder ausschieden.

Mit Bleioxyd im Verhältnisse von 9 Oel zu 5 Bleioxyd mehre Tage lang im Dampfbade erhitzt, lieferte das Mutterkornöl ein ziemlich festes Bleipflaster, aus dem Aether beim Kochen ölsaures Bleioxyd aufgenommen hatte.

Der nach dem Verdunsten des Aethers bleibende harzartige Rückstand zeigte mit Zucker und concentrirter Schwefelsäure zusammengerieben, eine intensiv violette Färbung.

Der Verseifung mit Natronlauge von 1,3 spec. Gewicht, im Verhältniss von 16 Oel zu 14 Lauge unterworfen, lieferte das Mutterkornöl eine ziemlich harte Seife, von gelblich brauner Farbe. Die Verseifung war in einer Retorte mit Vorlage vorgenommen worden, damit etwa freiwerdende flüchtige Basen nachgewiesen werden könnten. Das übergegangene Destillat verhielt sich gegen Reagenzpapier durchaus neutral und roch fade, nicht nach Ammoniak. Auf den Zusatz von etwas Chlorwasserstoffsäure zeigten sich jedoch sofort dichte, weisse Nebel auf der Oberfläche, während das bis dahin was-

Digitized by Google

serhelle Destillat sich röthlich färbte. Mit 1% rauchender Salpetersäure versetzt und sich selbst überlassen, zeigte das Oel weder in der Kälte noch nach dem Erwärmen eine Elaïdinbildung. Erst auf den Zusatz von drei bis vier Procent rauchender Salpetersäure verdickte sich nach dem Erwärmen das Oel merklich.

Das specifische Gewicht des fetten Mutterkornöles war bei + 15° Cels. = 0,916. Bei + 1° Cels. erstarrte das Oel zu einer gallertartigen Masse, die immer noch schwerflüssig war und selbst bei einer Erkaltung bis — 5° Cels. nicht in den festen Zustand übergeführt werden konnte.

Zur Bestimmung der medicinischen Wirkung, die das fette Oel allenfalls besitzen könnte, wurden davon nüchtern und in allmählig gesteigerten Dosen, nach und nach 10 Grm. eingenommen. Nach dem Genuss von sechs Grammen stellte sich Aufstossen ein und ein Gefühl von Trockenheit im Halse. Späterhin zeigte sich eine Aufregung der Nerven und leichtes Brennen in der Magengegend. Nach dem Genusse von weitern vier Grammen stellte sich ein heftiges Gefühl von Ekel ein, verbunden mit Aufstossen und Brechreiz, ohne dass jedoch Brechen erfolgte. Der Kopf war eingenommen, der Puls etwas gesteigert und mit allgemeiner Mattigkeit stellte sich ein leichter Schweiss ein. Erst nach Verlauf von fünf Stunden nach dem Einnehmen der letzten Dosis waren diese Symptome mit alleiniger Ausnahme des Aufstossens, welches noch lange anhielt, verschwunden und das Allgemeinbefinden ungestört.

Zur Gewinnung des allenfalls im fetten Oele vorhandenen Cholesterins wurden 50 Grm. desselben solange in der Wärme mit Alkohol behandelt, als dieser noch gefärbt wurde. Der Alkohol wurde, noch warm, abgehoben und aus den vereinigten Auszügen im Dampfbade verjagt. Es wurde so eine braune, fettig-harzige Masse gewonnen, aus welcher sich schon am folgenden Tage zahlreiche, kleine, hellgelbe, warzige Conglomerate abgeschieden hatten. Dieselben zeigten unter dem Mikroskope kein krystallinisches Gefüge. Als jedoch einige davon in warmem Alkohol gelöst, und diese

Digitized by Google

Lösung erkaltet wurde, schieden sich zahlreiche mikroskopische Kryställchen ab. Dieselben erwiesen sich als durchscheinende, drei-, fünf- und sechsseitige Blättchen mit vielen Nadeln vermischt. — Um die kleinen Conglomerate von der Harzlösung zu trennen, wurde das Gemisch mit kaltem Weingeist mehremale behandelt, wobei dieselben ungelöst zurückblieben. Um sie jedoch ganz rein zu erhalten, wurden dieselben im Dampfbade mit Natronlauge von 1,33 spec. Gewicht der Verseifung unterworfen. Die erhaltene Seife wurde in Wasser gelöst und durch Filtriren die unverseiften Körperchen auf dem Filter gesammelt. Sie wurden darauf in heissem Aether gelöst, die Lösung filtrirt und der Aether in der Kälte der freiwilligen Verdunstung überlassen. Es schieden sich Blättchen ab, die unter dem Mikroskope die verschiedenartigsten Krystallformationen, unter andern auch die oben angegebenen zeigten.

Diese möglichst rein gewonnene Substanz färbte sich mit Schwefelsäure roth, mit Salzsäure und Eisenchlorid erhitzt, schön blau (Reaction auf Cholesterin nach Schiff); mit concentrirter Schwefelsäure und Chloroform wurde nach einigem Stehen eine schön blau-violette Lösung erhalten. Beim Zusammenbringen mit Jod und Schwefelsäure zeigte sich der schöne Farbenwechsel von violett, blau, grün und roth.

Es wurde nach diesen Reactionen das Cholesterin als erwiesen angenommen und betrug die Ausbeute des reinen Stoffes aus 50 Grm. Oel = 0,06 Grm. (Also aus 75 Grm. Oel 0,09 Grm. Cholesterin und da 250 Grm. Mutterkorn jene 75 Grm. Oel lieferten, enthalten 100 Gew.-Th. Mutterkorn 0,036 Gew.-Th. Cholesterin.)

II. Die harzigen Stoffe des Mutterkorns.

Um das, im Mutterkornöle gelöste Harz zu gewinnen, wurden 15 Grm. des fetten Oeles mehrfach mit absolutem Alkohol behandelt. Derselbe liess nach dem Verdunsten annähernd ein Grm. Harz zurück.

Digitized by Google

Dasselbe ist ein dickflüssiges Weichharz von dunkelbrauner Farbe und besitzt den Geruch und Geschmack des Oeles in erhöhtem Maasse.

Auf Platinblech über der Weingeistflamme erhitzt, entzündet sich das Harz und verbrennt mit heller, stark russender Flamme und Hinterlassung eines Rückstandes, während sich neben dem Geruch nach der Substanz noch ein ölartiger Geruch bemerkbar macht.

Mit Aetzkalilauge zusammengebracht bildet sich eine braune, im Wasser lösliche, stark schaumgebende Harzseife, welche durch Kochsalz nicht, wohl aber durch Metallsalze aus ihrer Lösung ausgeschieden wurde.

Verdünnte Schwefelsäure schied das Harz unverändert ab.

Das Harz, mit Wasser geschüttelt, bildete eine milchige Flüssigkeit, auf deren Oberfläche sich einzelne Harzpartikelchen, mit der Loupe deutlich zu erkennen, ausschieden. Auf den Zusatz von Alkohol wurde die Flüssigkeit wasserklar.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Harz in der Kälte zu einer braunrothen Flüssigkeit, aus der es durch Wasser mit grüner Farbe abgeschieden wird. Dieses grün ausgeschiedene Harz löst sich wieder in Alkohol zu einer grünlich gelben Flüssigkeit auf. Mit Schwefelsäure erwärmt, scheidet sich aus der anfangs braunrothen Flüssigkeit ein schwarzes Harz aus, welches sich jedoch ebenfalls wieder in Alkohol grünlich gelb löst.

Eine Probe des Harzes wurde der Einwirkung concentrirter Salpetersäure in der Wärme ausgesetzt. Unter Entwickelung salpetrigsaurer Dämpfe wurde dasselbe safrangelb gefärbt. Mit Alkohol aufgenommen und mit kaustischer Lauge neutralisirt, zeigte sich beim Zusatze einer Cyankaliumlösung der Reaction auf Pikrinsäure.

Das Harz löst sich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzin, ätherischen und fetten Oelen, in denen sich das fette Oel auch auflöst.

Nach längerm Stehen, etwa nach $1^1/_2$ Monaten, hatten sich aus dem Harze jene hellen, gelben, warzenförmigen Cholesterinkörperchen ausgeschieden, wie ich dieselben bei der

Digitized by Google

Abhandlung über diesen Körper schon beschrieben habe. Späterhin wurde ans dem, durch ätherischen Auszug von 500 Grm. Mutterkorn gewonnenen, fetten Oele 140 Grm. betragend, ein festeres Harz gewonnen. Nach dem Abziehen des Aethers im Dampfbade schieden sich nemlich aus dem Oele Flocken ab. Dieselben wurden als Harz erkannt, mit absolutem Alkohol aufgenommen und so davon 1 Grm. rein erhalten. Dasselbe zeigt in Bezug auf Reagentien, Geschmack und Geruch keine wesentlichen Verschiedenheiten von dem durch Alkohol aus dem Oele gelösten Harze. — Eisessig löst dasselbe beim Kochen vollständig auf, wogegen von dem, durch Behandeln mit Alkohol gelösten Harze stets einige Theilchen, wohl noch anhaftende Oeltröpfchen in Essig ungelöst bleiben.

Dass der Aether eine grössere Menge Harz, als bei der früheren Extraction, mit dem Oele aus dem Mutterkorne ausgezogen hatte, wurde dem Umstande zugeschrieben, dass der letztere Auszug bei vorgerückterer, wärmerer Jahreszeit, wogegen der erste Auszug im Winter, bei verhältnissmässig niedrigerer Temperatur, vorgenommen worden war, während zu beiden Auszügen Mutterkorn von derselben Qualität angewandt worden.

Das Harz besitzt die Wirkung des Oeles in erhöhtem Maasse, ja es bedingt diese. — Es erzeugt schon in der geringen Dosis von einigen Tropfen ein lang anhaltendes Gefühl von Trockenheit im Schlunde, Aufstossen, Uebelkeit und Brechreiz.

Einem Kaninchen wurden dreimal, in Zwischenräumen von fünfzehn Minuten, jedesmal fünf Tropfen des aus dem Oele durch Ausziehen mit Alkohol gewonnenen Harzes in Mandelöl vertheilt, durch die Speiseröhre applicirt. Schon bald nach der ersten Dosis trat Aengstlichkeitsgefühl bei dem Thiere ein, der Puls und die Athmung waren beschleunigt, und es folgte rasche Contraction des ganzen Körpers, Würgen, ohne jedoch zu brechen, und sehr grosse Unruhe, die sich durch öfteres Wechseln des Platzes kund gab. Das Thier nahm den Tag über keine Nahrung zu sich, zeigte sich

Digitized by Google

traurig und matt. Auf die Lebensfähigkeit desselben übte jedoch die eingegebene Dosis des Mittels keinen nachtheiligen Einfluss aus, indem es sich am folgenden Tage wieder vollständig erholt hatte.

III. Die Basen des Mutterkorns.

A. Die flüchtigen Basen.

Zur Gewinnung der, etwa im Mutterkorne vorhandenen flüchtigen Basen wurden folgende Versuche angestellt:

Es wurden 250 Grm. Mutterkornpulver in einer Retorte im Dampfbade zwei Stunden lang erwärmt. Die Vorlage war gut lutirt und abgekühlt und enthielt, um sich verflüchtigende Basen aufzufangen, destillirtes Wasser. Es wurde keine Gasentweichung beobachtet und das vorgeschlagene destillirte Wasser hatte Nichts aufgenommen.

Es wurden 250 Grm. Mutterkornpulver mit 150 Grm. kohlensaurem Kalk gemischt und mit 500 Grm. destillirtem Wasser angerührt, aus einer Glasretorte im Sandbade der Destillation unterworfen. Das sich entwickelnde Gas wurde in vorgeschlagenem gut abgekühlten destillirten Wasser aufgefangen. Die Gaslösung, wie auch das Destillat, rochen stickich, verhielten sich gegen Reagentien ganz indifferent und enthielten nur etwas Kohlensäure. Auch der Retorteninhalt besass denselben Geruch, auch nicht die mindeste Annäherung an einen Geruch nach Fischen oder Häring.

Das mit Aether entfettete trockene Mutterkornpulver gab zwischen den Fingern gerieben einen Geruch nach Häringslake, resp. Propylamin. Es lag der Gedanke nahe, diese im Mutterkorne, dem Geruche nach zu urtheilen, fertig gebildete dem Trimethylamin isomere Base, wie dieses durch Destillation mit Oxaläther zu isoliren.

Zu dem Ende wurde der Rückstand eines viertel Pfundes Mutterkornpulver nach dem Entfetten durch Aether mit Oxaläther im Sandbade der Destillation unterworfen. Das Destillat war gelb gefärbt und reagirte neutral. Es roch sehr stechend, nauseos und brenzlich. Der Geruch erfüllte grosse

Digitized by Google

Räume rasch und erzeugte Kopfschmerz und Uebelbefinden. Die anfangs gelbe Farbe hatte sich nach Verlauf eines Tages ins Röthliche verändert, wobei der Geruch etwas modificirt erschien und die Reaction auf Lackmuspapier sauer war. Diese Säure wurde als Essig- und Buttersäure erkannt.

In Wasser und Alkohol war die Flüssigkeit in jedem Verhältnisse löslich; Aether löste davon Etwas auf und nahm die saure Reaction und den Geruch an.

Auf Platinblech über der Weingeistflamme erwärmt, brannte das Destillat mit gelblicher Flamme und hinterliess einen Rückstand.

Beim vorsichtigen Verdampfen auf einem Uhrglase entwickelte die Flüssigkeit kein Ammoniak, doch schieden sich ölartige Tröpfchen aus. Beim Zusatz von Kalilauge entwickelte sich dann ein starker Geruch nach ätherischem Thieröle.

Nach der Sättigung des zum Sauren übergegangenen Destillates mit kohlensaurem Kali, entwickelte sich ein deutlich ausgesprochener Propylamingeruch.

Mit Salzsäure bildete die Flüssigkeit ein in Nadeln krystallisirendes zerfliessliches Salz, welches abgespült und mit Kalilauge zusammengebracht, Ammoniak und einen stark ausgesprochenen Geruch nach ätherischem Thieröle entwickelte.

Aus dem mit Salzsäure und Platinchlorid versetzten Destillate resultirte ein, in schönen farblosen rhombischen Prismen krystallisirendes Salz. Es wurden davon 0,62 Grm. erhalten, die nach dem Glühen 0,02 = 3,225 Procent Platin zurückliessen, woraus ich den Schluss ziehen zu müssen glaubte, dass hier keine Trimethylamin-Verbindung vorlag.

Der nach der Destillation mit Oxaläther, in der Retorte gebliebene, etwas brenzliche Mutterkornrückstand wurde mit 250 Grm. destillirten Wassers kalt ausgezogen und nach dem Pressen und Filtriren der Auszug mit 150 Grm. Kalilauge versetzt, aus einer Glasretorte im Sandbade der Destillation unterworfen. Es zeigte sich bald eine lebhafte Gasentwickelung, ehe noch wässeriges Destillat überging, und wurde dieses Gas in vorgeschlagenes destillirtes Wasser geleitet. Das

Digitized by Google

später übergehende wässerige Destillat wurde in einer andern Vorlage aufgefangen.

Die Auflösung des Gases sowohl, als auch das Destillat, reagirten auf Lackmuspapier stark alkalisch, rochen stechend, ammoniakähnlich, mit einem Beigeruche nach Thieröl. Sie schmeckten scharf, brennend und, entwickelten bei der Annäherung eines mit Salzsäure befeuchteten Glasstabes dicke weisse Nebel.

Sie fällten die Metalloxyde aus ihren Lösungen, wie das Ammoniak. Die mit Zink- und Kupferoxydsalzen erzeugten Niederschläge lösten sich in einem Ueberschuss des Destillats nicht wieder. Ebensowenig lösten sich aber auch die, in Kobalt- und Cadmiumsalzlösung erzeugten Niederschläge.

Mit Jod zusammengebracht, entstand im Destillate erst eine granatrothe Färbung, später ein solcher Niederschlag.

Mit Säuren bildete das Destillat Salze. — Das chlorwasserstoffsaure Salz krystallisirte in sehr feinen langen Nadeln, die beim Uebergiessen mit Kalilauge und der Annäherung eines mit Salzsäure befeuchteten Glasstabes weisse Nebel entbanden. Sie waren in Weingeist löslich.

Auf Platinblech in der Weingeistflamme erhitzt verflüchtigte sich das chlorwasserstoffsaure Salz.

Mit Platinchlorid versetzt bildete sich in der Lösung des chlorwasserstoffsauern Salzes ein gelber, körniger Niederschlag, welcher durch gelindes Erwärmen gelöst wurde. Es krystallisirten aus dieser Lösung nach dem Erkalten feine vier-, fünf- und sechsseitige Blättchen.

Aus dem mit Platinchlorid versetzten Destillate krystallisirte ein gelbes Salz in den regelmässigsten Octaëdern.

Aus dem mit Salzsäure angesäuerten und mit Platinchlorid versetzten Destillate resultirte ein gelbes Salz in regelmässigen Oktaëdern. Es wurden davon erhalten 0,160 Grm., die nach dem Glühen 0,065 = 40,625 Procent Platin zurückliessen.

Die angestellten Versuche veranlassen mich zu dem Schlusse, dass im Mutterkorn weder Trimethylamin noch Methylamin fertig gebildet enthalten ist und dass diese

Digitized by Google

Körper, wo sie aus dem Mutterkorne gewonnen wurden, als Zersetzungsproducte aufgetreten sind, hervorgebracht durch die heftige Einwirkung starker, chemischer Agentien auf die chemische Constitution des Mutterkorns.

B. Die nichtflüchtigen Basen.

Mutterkorn-Alkaloïde nach Wenzell.

Der Rückstand von 250 Grm. vorher mit Aether enfetteten Mutterkorns wurde mit 1000 Grm. destillirten Wassers angerieben und zwei Stunden lang im Dampfbade erwärmt. Es wurde ausgepresst und mit 500 Grm. Wasser die Operation wiederholt. Die vereinigten Auszüge waren röthlichbraun, schmeckten und rochen fade und reagirten stark sauer. Es wurde mit essigsaurem Bleioxyd gefällt, filtrirt und aus dem Filtrate das überschüssige Blei durch Schwefelwasserstoff ausgeschieden. Nach abermaligem Filtriren wurde eingedampft. Zu der nunmehr concentrirten Lösung wurde solange Quecksilberchlorid zugesetzt, als noch ein Niederschlag entstand.

Der Niederschlag enthält das Ecbolin, während im Filtrate das Ergotin gelöst ist.

a) *Darstellung des Ecbolins.*

Der durch den Zusatz von Quecksilberchlorid entstandene Niederschlag wurde auf einem Filter gesammelt, gewaschen und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Im Filtrate fand sich salzsaures Ecbolin. Dasselbe wurde mit frischgefälltem phosphorsauren Silberoxyd versetzt, das entstandene Chlorsilber durch das Filter getrennt und im Filtrate die Phosphorsäure durch Kalkhydrat gebunden. Nach abermaligem Filtriren wurde der Kalk durch Einleiten von Kohlensäure gebunden und so die reine Lösung bei mässiger Temperatur zur Trockene gebracht. Es wurden davon an Ausbeute erhalten 0,4 Grm.

Das Ecbolin stellt ein braunes, glänzendes, sehr hygroskopisches amorphes Pulver dar. Es ist löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether und Chloroform. Seine Lösung mit Kalilauge gekocht entbindet Ammoniak. Mit Salzsäure zusammengebracht entwickelt dieselbe einen, dem

Digitized by Google

von Chenopodium Vulvaria ähnlichen Geruch. Mit Säuren bildet das Ecbolin zerfliessliche Salze.

Es schmeckt bitter, hintennach anhaltend und widerlich süss und erregt schon in geringer Dosis Uebelkeit, Aufstossen und Brechreiz.

b) *Darstellung des Ergotins.*

Aus der Flüssigkeit, welche von dem durch Quecksilberchlorid in dem wässerigen Auszuge erhaltenen Niederschlage abfiltrirt war, wurde das Alkaloïd durch Phosphormolybdänsäure (dargestellt nach Graham-Otto's Angabe) gefällt. Der erhaltene, etwas gelbliche Niederschlag wurde in Wasser vertheilt, mit kohlensaurem Baryt versetzt und eine Zeit lang digerirt. Die vom Bodensatze abfiltrirte Lösung wurde im Dampfbade eingetrocknet. Es wurde an reinem Ergotin 0,10 Grm. gewonnen. Dasselbe stellt ein grünlich gelbes, glänzendes, amorphes, hygroskopisches Pulver dar. Es ist löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether und Chloroform. Aus seiner Lösung entwickelt sich, wenn sie mit Kalilauge gekocht wird, Ammoniak.

Mit Salzsäure zusammengebracht entwickelte die Lösung denselben, dem des Chenopodium Vulvaria ähnlichen Geruch, jedoch schwächer wie die Ecbolinlösung. — Mit Säuren bildet das Ergotin zerfliessliche Salze. Das chlorwasserstoffsaure Salz krystallisirt in schönen, langen Nadeln.

Das Ergotin schmeckt salzig, kaum bitter und zeigt nicht die rasche und energische Wirkung des Ecbolins.

Einem Kaninchen wurde eine aus 0,03 Ecbolin und ebensoviel Ergotin bereitete Lösung in drei Portionen im jedesmaligen Zwischenraume von einer Viertel-Stunde durch die Speiseröhre applicirt. Das Thier zeigte sich etwas unruhig, der Puls und die Athmung waren beschleunigt und es stellte sich einige Male Würgen ein, ohne dass das Thier jedoch erbrochen hätte. Die Symptome verliefen rasch wieder, ohne dass das Mittel auf das Allgemeinbefinden, wie dies bei der Darreichung des Mutterkornharzes beobachtet worden war, einen nachhaltigen Einfluss ausgeübt hätte.

Digitized by Google

Weitergehende Versuche in Betreff der Wirkung der Alkaloïde anzustellen erlaubte die geringe Menge der erhaltenen Präparate nicht.

IV. Die Mutterkornsäure, Ergotsäure.

Zur Gewinnung der Ergotsäure wurde der von 250 Grm. Mutterkornpulver nach dem Entfetten mit Aether erhaltene Rückstand verwandt. Derselbe wurde zweimal mit 400 Grm. Wasser in mässig warmer Temperatur ausgezogen, gepresst und colirt. Die vereinigten Auszüge wurden mit 50 Grm. reiner Schwefelsäure in einer Glasretorte aus dem Dampfbade der Destillation unterworfen. Es wurden zwei Fractionen übergezogen und nach Verlauf eines Tages 100 Grm. Schwefelsäure zugesetzt und von Neuem destillirt. Das Destillat wurde abermals in zwei Fractionen aufgefangen.

Im Ganzen waren also vier Fractionen erhalten worden, von denen eine jede folgende auf Pflanzenpapier stärker sauer reagirte, als die vorhergehende.

Sie waren farblos und rochen eigenthümlich, die erstere wie stickiges Mehl, die folgenden stechend.

Salpetersaures Silberoxyd wurde davon reducirt.

Aether nahm, mit dem säurehaltigen Destillate geschüttelt, daraus keine Säure an.

Stärkere Säuren treiben die Ergotsäure beim Erwärmen aus.

Mit Basen bildet die Ergotsäure krystallisirbare Salze. Das Kalisalz, ergotsaure Kali, krystallisirt in schönen Octaëdern. Die reinen geruchlosen Krystalle des ergotsauren Kalis, mit Schwefelsäure übergossen, lösten sich unter Aufbrausen und entwickelten erst einen Geruch nach Essigsäure, dem später der Geruch nach Ergotsäure folgte.

Mit Alkohol und Schwefelsäure der Destillation unterworfen, lieferten die ergotsäurehaltigen Destillate ein farbloses Destillat, welches einen ätherischen Geruch und süsslichen Geschmack besass. Es reagirte neutral und enthielt Ameisenäther, an welchen auch der Geruch erinnerte.

Dieses ameisenätherhaltige Destillat wurde weder durch Bleiacetat noch durch Silbernitrat und Baryumchlorid getrübt.

Digitized by Google

V. Die süssen Stoffe des Mutterkorns.

Der Rückstand eines mit Aether entfetteten Viertel-Pfundes Mutterkornpulver wurde mit 200 Grm. Weingeist von 80 Volumprocenten in der Wärme ausgezogen, ausgepresst und der Auszug mit 200 Grm. Weingeist von derselben Stärke wiederholt. Die vereinigten Auszüge wurden filtrirt. Sie bildeten eine schöne, kirschrothe Tinctur, aus welcher sich nach einigen Tagen zahlreiche, weisse Flocken abgeschieden hatten. Dieselben wurden durch Filtriren getrennt und als Zucker erkannt. Sie zeigten nemlich folgendes Verhalten:

Sie waren in kaltem Wasser nur wenig löslich und gaben mit kochendem Wasser eine trübe Lösung. Auf Platinblech erhitzt schmolzen sie, verbreiteten Caramelgeruch und verbrannten mit leuchtender Flamme und Hinterlassung von wenig Kohle. — Mit concentrirter Schwefelsäure färbten sie sich gelb, beim Erwärmen wurden sie davon geschwärzt. — Mit Kalilauge und Kupfervitriollösung gekocht, wurde rothes Kupferoxydul reducirt.

Die Hälfte der Tinctur wurde im Dampfbade eingedickt und dann unter den Chlorcalciumapparat gebracht. Es hatten sich in der extractartigen Masse zahlreiche, warzige Conglomerate gebildet. Einzelne davon waren weiss, während die meisten jedoch wohl von eingeschlossener Extractmasse dunkelbraun aussahen. Sie waren leicht löslich in Wasser, während sie an Weingeist nur das eingeschlossene Extract abzugeben schienen. In Aether blieben sie ungelöst. Sie besassen einen süsslichen Geschmack. Mit Weingeist abgewaschen und auf Platinblech erhitzt, schmolzen sie, blähten sich auf und verbrannten unter Verbreitung von Caramelgeruch und Zurücklassung einer voluminösen Kohle. — Mit Kalilauge und Kupfervitriollösung erhitzt, wurde rothes Kupferoxydul reducirt. Eine wässerige Lösung der Conglomerate wurde mit Hefe versetzt und einer Temperatur von 15 bis 20° ausgesetzt. Schon nach Verlauf einer Stunde stellte sich Kohlensäure-Entwickelung ein.

Aus der andern Hälfte der Tinctur, welche der freiwilligen Verdunstung überlassen worden war, resultirten dieselben

Digitized by Google

Körperchen, die das gleiche Verhalten gegen die betreffenden Reagentien zeigten, wie die eben beschriebenen.

Das Mutterkorn enthält demnach Zucker.

VI. Die übrigen chemischen Bestandtheile des Mutterkorns.

a) *Albumin.*

Ein viertel Pfund Mutterkornpulver wurde mit einem halben Pfund Wasser kalt ausgezogen, gepresst und der Auszug filtrirt. Proben dieses Auszuges zeigten sich mit Alaun, Salpetersäure und Quecksilberchlorid geprüft albuminhaltig.

Auch beim Kochen und nach dem Zusatz von Alkohol zum Auszuge schied sich Albumin in schmutzig weissen Flocken aus.

Durch Zusatz von absolutem Alkohol wurde dasselbe gefällt, auf dem Filter gesammelt und bei 80° R. getrocknet, wobei es eine kastanienbraune Farbe annahm. Es wurden aus dem in Arbeit genommenen viertel Pfund Mutterkorn 4 Grm. = 3,2 Procent Albumin gewonnen.

b) *Anorganische Verbindungen.*

Im wässerigen Auszuge des Mutterkorns wurden folgende Alkalien und Erdalkalien in salzsauren, schwefelsauren und phosphorsauren Verbindungen nachgewiesen:

a) Kalk.

Mit Oxalsäure und ebenso mit oxalsaurem Ammoniak bildete sich im wässerigen Auszuge ein weisser Niederschlag.

b) Kali.

Mit Platinchlorid bildete sich im Mutterkornauszuge ein orangegelber Niederschlag.

Mit Weinsäure wurde erst eine Trübung, dann ein krystallinischer Niederschlag erzielt.

c) Magnesia.

Mit kohlensaurem Kali und ebenso mit Aetzkalilauge erhitzt schieden sich im wässerigen Mutterkornauszuge schmutzig weisse Flocken aus, die sich beim Zusatze von Ammoniaksalzen zum Theil wieder lösten.

Digitized by Google

Ammoniak brachte in dem Auszuge einen weissen Niederschlag hervor.

Mit phosphorsaurem Natron erhitzt, trübte sich die Flüssigkeit.

Mit Ammoniak erhitzt bildete sich auf den Zusatz von phosphorsaurem Natron ein weisser Niederschlag.

Die Chlorverbindungen wurden angezeigt durch den käsig weissen Niederschlag, welchen Silbernitrat in der Flüssigkeit erzeugte; derselbe löste sich in Ammoniak vollständig.

Die schwefelsauren Verbindungen wurden erkannt durch den Niederschlag, welchen Barytnitrat nach vorherigem Ansäuern mit Chlorwasserstoffsäure hervorbrachte.

Die phosphorsauren Verbindungen wurden constatirt durch den gelben Niederschlag, welcher nach vorherigem Ansäuren mit Salpetersäure auf den Zusatz von molybdänsaurem Ammoniak entstand, und der in Ammoniak völlig löslich war.

Die Elementaranalyse der Bestandtheile des Mutterkorns auszuführen, war mir leider durch Mangel an Zeit und Apparaten nicht gestattet, doch hoffe ich diesen Gegenstand in der Folge noch bearbeiten zu können.

Von Präparaten folgen bei:

1) fettes Mutterkornöl;
2) harzfreies Mutterkornöl;
3) Bleipflaster aus Mutterkornöl;
4) Natronseife aus Mutterkornöl;
5) Cholesterin;
6) Mutterkornharz, mit Weingeist extrahirt;
7) Mutterkornharz, freiwillig aus dem Oele ausgeschieden;
8) Ecbolin;
9) Ergotin;
10) ergotsaures Kali.

Digitized by Google

Ueber die Bestandtheile des rothen Fingerhuts;
(Digitalis purpurea L. Fam. Scrophularineae R. Br.).

Von Dr. Hermann Ludwig, a. Prof. in Jena.

(Schluss).

Eigene Versuche.

Die zu denselben dienenden Blätter der Digitalis purpurea waren von wildwachsenden Pflanzen, Mitte Juli 1867 bei Mosbach am Thüringerwalde gesammelt worden. Aus 35 Pfunden des frischen blühenden Krautes wurde von Herrn Hofapotheker Moritz Osswald in Eisenach nach Vorschrift der Pharmacopoea borussica ed. VII. ein Extract bereitet und mir zur Disposition gestellt. (Das frische Kraut wird im Steinmörser zerquetscht, der Saft ausgepresst und nach Aufgiessen von etwas Wasser aufs neue zerstossen und abermals gepresst. Die colirten Flüssigkeiten werden im Wasserbade concentrirt, darauf mit höchst rectificirtem Weingeist vermischt, 24 Stunden unter öfterem Umschütteln macerirt, dann durch Leinen colirt. Der Rückstand wird gut ausgepresst, mit rectificirtem Weingeist zusammengerieben und von neuem ausgepresst. Sämmtliche erhaltene Flüssigkeiten werden filtrirt und zur Extractdicke eingedampft.) Es ist wahrscheinlich, dass in dem ausgepressten, nur mit Wasser behandelten Kraute noch Bitterstoffe zurückbleiben.

Die nachfolgenden Untersuchungen stellte ich gemeinschaftl. mit Herrn Apotheker Rudolph Osswald aus Eisenach an und theilte deren Hauptresultate schon auf der allgemeinen Apothekerversammlung zu Cassel im Herbste 1868 mit.

Das weingeistige Extract wurde in kaltem Wasser aufgenommen, wobei fast völlige Lösung eintrat. Die filtrirte Lösung reagirte sauer. Nach einiger Zeit der Ruhe hatte sich in derselben ein Absatz gebildet; er wurde auf einem Filter gesammelt.

Dieser Absatz war grün gefärbt, schmeckte intensiv bitter und hatte einen eigenthümlichen aromatischen Geruch.

Digitized by Google

A. Analyse dieses Absatzes.

a) Derselbe wurde mit gleichen Mengen frisch gefällten kohlens. Bleioxyds gemengt, eingetrocknet, dann mit Weingeist ausgezogen. Aus dem warm filtrirten grüngefärbten Auszuge schied sich beim Erkalten ein grünliches, durch Auswaschen grünlich weisswerdendes Pulver ab. Unter dem Mikroskope zeigte es sich aus zahlreichen prismatischen Krystallen bestehend, die theilweise zu Büscheln vereinigt waren. Auf Platinblech erhitzt schmolz es langsam und schwierig unter Zersetzung und hinterliess nur Spuren eines alkalisch reagirenden Rückstandes. In der Glasröhre erhitzt, entwickelte es leicht verbrennliche Dämpfe und einen stechenden acroleïnartigen Geruch, aber keine Spur einer freien Säure, noch flüchtigen Alkalis. Mit Kalkhydrat erhitzt, gab es brenzliche angenehm riechende, nicht alkalisch reagirende Dämpfe. Durch Schwefelammonium wurde es nicht verändert, war also frei von Blei. In concentrirter Schwefelsäure löste es sich leicht und ohne Färbung,*) auch zugesetzte Salpetersäure bewirkte keine Färbung, ebensowenig Bromwasser. Auch conc. Salzsäure bewirkte keine Färbung. Es reducirte in alkalischer Lösung nicht das Kupferoxydhydrat. Mit Wasser gab es eine opalisirende schillernde Lösung, es war schwerlöslich in Weingeist, unlöslich in Aether und in Chloroform. Es war geschmacklos, (durchaus weder bitter noch scharf).

Wir halten diese Krystalle für einerlei mit dem Digitalēn (le digitalin) von Homolle und Quevenne und mit der unwirksamen krystallisirenden Substanz von Nativelle.

b) Der von dem krystall. Pulver a) abfiltrirte grüne weingeistige Auszug wurde mit frischausgeglühter, gutausgewaschener Thierkohle digerirt, wodurch er aber seine Farbe

*) Mit conc. HO,SO^3 erhitzt, färbte es sich braun, beim Stehen roth ins Violette, besonders nach Zusatz von ein wenig Wasser.

Digitized by Google

nicht verlor; dann der Weingeist theilweise davon abdestillirt und der Rückstand mit Wasser aufgenommen. Dieser wässrige Auszug war ziemlich farblos; bei Concentration desselben schied sich ein krystallinisches Pulver aus, welches aus kugligen Anhäufungen mit gelblichem Kern, am Rande farblos durchscheinend, umgeben von sternförmigen Nadeln bestand. Dieses Pulver schmeckte bitter, war löslich in Weingeist, fast unlöslich in Aether. Conc. Schwefelsäure bewirkte eine röthliche Färbung, Bromwasser veränderte diese nicht. Salzsäure bewirkte keine Farbenänderung. Nicht fällbar durch Gerbsäure.

Mit Chloroform ausgezogen (in der Wärme) blieb ein geschmackloses Pulver zurück, während der Chloroformauszug geringe Mengen eines amorphen schwerlöslichen Bitterstoffs hinterliess. Die Krystalle b bestehen sonach ebenfalls aus Digitalēn.

c) Die von den Krystallen b getrennte Lösung wurde eingedampft, der Rückstand in absolutem Alkohol gelöst und die Lösung mit ihrem gleichen Volumen Aether versetzt, worauf sich eine gelbe warzenförmige Ausscheidung bildete, die gesammelt, in Wasser gelöst und über conc. Schwefelsäure zur Verdunstung hingestellt wurde. Ihre Menge ist sehr gering. Hellgelb, schmeckt schwach bitter. Gerbsäure giebt in der wässrigen Lösung weisse Fällung. Mit conc. Schwefelsäure färbt sich die Substanz hellroth, nach Wasserzusatz nicht grün; nach Zusatz von Bromwasser wird das Gemisch farblos.

d) Die von der Ausscheidung unter c abfiltrirte Lösung wurde durch Destillation von dem Aetherweingeist befreit und der Rückstand über conc. Schwefelsäure eingedunstet. Dieser Rückstand besass gebliche, schwach ins Grünliche neigende Farbe und intensiv bitteren Geschmack. Wenig Substanz mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure vermischt färbt diese hellroth, mehr derselben hingegen kastanienbraun; darauf mit dem 3fachen Volumen destill. Wasser verdünnt, entsteht dunkelgrüne Färbung. Nach

Digitized by Google

Zusatz von Bromwasser zu der durch HO,SO^3 braungefärbten Lösung der Substanz, wurde die Mischung blau und schillernd.

Mit conc. Salzsäure etwas erwärmt, zeigte sich grünlichgelbe Färbung. Mit Salpetersäure beträpfelt blieb es anfangs farblos, wurde aber nach mehrstündigem Stehen über conc. Schwefelsäure intensiv grün, was bei den mit HCl oder mit verdünnter SO^2 angerührten Proben nicht der Fall war.

Gerbsäure bewirkte in wässriger und spirituöser Lösung des Bitterstoffs eine flockige weisse Fällung. Keine Einwirkung zeigte Natronlauge; auch Eisenchlorid gab keine auffäll. Farbenreaction. Dieser Rückstand besteht sonach aus schwerlöslichem Digitalin. Er war gummiartig, spröde, beim Kauen sich nicht erweichend, ungemein bitter. Neutral gegen Curcumapapier, gegen rothes und blaues Lackmuspapier. Die Zunge und Lippen einige Zeit nach dem Schmecken betäubend. Schwerlöslich in Wasser, selbst beim Erwärmen; in heissem Wasser etwas erweichend. Mit Salzsäure gekocht, giebt es bei Trommers Probe keine Zuckerreaction. Stickstoffhaltig.

Dieses Digitalin löst sich leicht in Chloroform, ohne beim Verdunsten desselben Krystalle abzuscheiden. Es ist also amorphes schwerlösliches Digitalin mit anhängendem Gliadin.

e) Die bei b benutzte Thierkohle, obgleich mit Wasser wiederholt ausgekocht, schmeckte noch intensiv bitter, sie wurde desshalb mit Weingeist ausgezogen und von dem filtrirten Auszug der Weingeist grösstentheils abdestillirt; zu dem Rückstande wurde Aether hinzugefügt, aus welchem Gemisch nach einiger Zeit eine Abscheidung von weissem sternförmig gruppirten Nadeln erfolgte. Dieselben sind schwerlöslich in Wasser, leichtlöslich in Weingeist, fast unlöslich in Aether. Geben mit Salzsäure keine grüne Färbung, mit conc. Schwefelsäure eine kastanienbraune Färbung, die durch Bromwasser nicht

Digitized by Google

verändert wird. Die Krystalle schmecken etwas bitter.*) Gerbsäure bewirkt in der Lösung keine Fällung, Fe^2Cl^3 keine Reaction, ebensowenig Natronlauge. Wenig Substanz mit conc. Schwefelsäure röthliche Färbung, mit dem 3fachen Volumen Wasser gemischt grün werdend. Als ein Theil desselben nochmals in Weingeist gelöst wurde, blieb ein geringer Rückstand, geschmacklos, grau, unlöslich in Wasser, durch HO,SO^3 sich nicht färbend, auf Platinblech erhitzt schmelzend und mit leuchtender Flamme verbrennend (Fett).

f) Von dem ätherisch-weingeistigen Filtrate unter e wurde der Aether-Weingeist abdestillirt, wobei sich abermals in dem erkalteten Rückstande beim Stehen warzenförmige Ausscheidungen bildeten. Sie wurden 5mal nach einander mit neuen Mengen Wassers behandelt, worin sie nur theilweise sich lösten und die wässrigen Auszüge über conc. Schwefelsäure eingedunstet. Dieser in Wasser lösliche Theil war etwas grünlich gefärbt, amorph, von sehr bitterem Geschmack. Wurde durch conc. Schwefelsäure braun und nach Zusatz von sehr wenig Bromwasser blau gefärbt. Durch Salzsäure allein keine Veränderung, nach Zusatz von conc. HO,SO^3 aber grüne Färbung; reducirte CuO in alkalisch. Lösung nicht.

Es wurde nochmals mit kaltem Wasser behandelt, worin es sich sehr schwerlöslich zeigte. Die erste über HO,SO^3 eingedunstete Lösung gab einen fast weissen Rückstand. Gerbsäure bewirkte in dessen wässriger Lösung eine flockige Fällung, welche auch bei einigem Ueberschuss von Gerbsäure nicht verschwand, von Weingeist aber gelöst wurde. Conc. SO^3 gab kastanienbraune Färbung, die durch wenig Bromwasser in eine blaue verändert wurde; bei Ueberschuss des Bromwassers verschwand die Färbung. Mit Natronhydrat nebst Aetzkalk geglüht entwickelte die bittre Substanz reichlich Ammoniak, war also stickstoffhaltig. Mit conc. Salzsäure wurde sie in der Kälte

*) Mit Chloroform behandelt, gaben die Krystalle an dasselbe etwas anhängenden amorphen Bitterstoff ab und die in Chloroform unlösl. Krystalle wurden geschmacklos. Also sind dieselbe ebenfalls Digitalēn.

Digitized by Google

nicht verändert, aber in der Wärme färbte sie sich grün. Von Gerbsäure zeigte sich dieser Bitterstoff frei, da er weder durch Natronlauge noch durch Eisenchlorid auffällig gefärbt wurde. Dieser Bitterstoff ist für schwerlösliches Digitalin zu erklären. Sein Stickstoffgehalt könnte von anhängendem Gliadin herrühren, wenn man nicht annehmen will, dass es ein stickstoffhaltiges Digitalin gebe. *)

g) Der in Wasser unlösliche Theil von f wurde mit Aether behandelt, worin er sich löste, der Aether abdestillirt, der Rückstand in Weingeist aufgenommen und die Lösung über conc. Schwefelsäure verdunstet.

Es blieb ein amorpher gelblichgrüner Rückstand, von intensiv-bitterem Geschmack. Conc. Schwefelsäure färbte kastanienbraun, nach Zusatz von Bromwasser bläulich, nach Zusatz von Wasser grün. Salzsäure und einige Tropfen conc. HO,SO^3 sogleich grüne Färbung. Gerbsäure bewirkt Fällung. Natronlauge keine Färbung, Fe^2Cl^3 keine Veränderung. Giebt mit Salzsäure gekocht, darauf mit CuO,HO und Kalilauge erwärmt keine Reduction zu Cu^2O. Also abermals das schwerlösl. Digitalin. Es löste sich in Chloroform, gab aber amorph. Masse, keine Krystalle.

h) Der mit Weingeist ausgezogene kohlens. Bleioxyd-halt. Rückstand von a wurde unter Wasser durch HS zerlegt und die abfiltrirte Lösung eingedampft; es blieb ein bräunlicher Rückstand von schwacher Bitterkeit, der Fe^2Cl^3 nicht veränderte, also keine Gerbsäure enthielt.

Also abermals das schwerlösliche Digitalin. Es löste sich in Chloroform fast vollständig; nur eine geringe Menge von zäher klebriger Substanz blieb ungelöst. Beim Verdampfen des Chloroforms blieb eine gelbliche, amorphe, sehr bittere Masse.

---

*) In Chloroform löste er sich grösstentheils unter Rücklassung klebriger zäher Substanz (Gliadin).

Digitized by Google

Als Resultat der Analyse des Absatzes aus Digitalisextractlösung hat sich sonach ergeben, dass derselbe ein Gemenge des nicht bitteren krystallisirbaren Digitalēns, mit sehr bitterem, die Zunge und Lippen betäubenden schwerlöslichen Digitalin ist. Der Stickstoffgehalt ist bis auf weiteres auf Rechnung einer Beimengung von Gliadin zu setzen. Chloroform löst das schwerlösl. Digitalin leicht auf, aber nicht das Digitalēn. Gerbsäure fällt schwerlösl. Digitalin, aber nicht das Digitalēn. Dieses Digitalin ist kein Glykosid. Es hat mit dem amorphen Digitalin von Nativelle die meiste Aehnlichkeit.

B. Die von dem Absatze abfiltrirte wässrige Lösung des Digitalisextractes.

a) Sie wurde mit einem kaltbereiteten wässrigen Galläpfelauszuge gefällt und dabei ein Ueberschuss des Fällungsmittels möglichst vermieden; es erfolgte rasch ein hellbrauner harzartiger Niederschlag, welcher gesammelt und gut ausgewaschen wurde. Man mengte denselben mit frischgefälltem kohlensauren Bleioxyd, trocknete das Gemenge im Wasserbade ein und zog das trockne Pulver mit Weingeist aus. Von dem Auszuge wurde der grösste Theil des Weingeists abdestillirt und die rückständige Flüssigkeit concentrirt, wobei eine Ausscheidung (α) erfolgte. Dieselbe wurde mit Aether behandelt; aus diesem äther. Auszuge schied sich bald eine gelblich weisse krystallinische Substanz aus, welche dasselbe Ansehen hatte, wie die unter A, a beschriebene. Sie gab mit Salzsäure behandelt keine grüne Färbung, selbst nicht in der Wärme, sondern nur eine gelbliche Lösung und mit conc. Schwefelsäure eine rothe Färbung, die durch Bromwasser nur gelb wurde. Sie war löslich in Weingeist, schwerlöslich in Wasser und fast unlöslich in Aether. (Sie war bleifrei, denn sie gab mit H^4NS^2 keine Färbung und hinterliess beim Verbrennen, nur Spuren von Rückstand). Gerbsäure

bewirkte in ihren Lösungen keine Fällung. Diese Substanz ist mithin für Digitalēn zu erklären.

b) Bei Behandlung der Ausscheidung α mit Aether war eine schleimige Substanz zurückgeblieben, die mit heissem Wasser eine opalisirende, seifenartig schäumende Lösung gab, aber erst in vielem kalten Wasser sich löste. Diese Substanz ist für Gliadin zu halten.

c) Die von α abfiltrirte ätherische Lösung wurde eingedunstet, der Rückstand mit Wasser behandelt und der wässrige Auszug über conc. HO,SO^3 eingetrocknet.

Dabei blieb eine kleine Menge eines grünen stickstoffhaltigen Rückstandes in Wasser ungelöst. Dieser letztere färbte sich mit HO,SO^3 braun, auch bei Verdünnung mit Wasser grün; als abermals HO,SO^3 zugefügt wurde, entstand aufs Neue braune Färbung. Auf Zutröpfeln von Bromwasser verschwand die Färbung. (Also ein chlorophyllhaltiges schwerlösliches amorphes Digitalin).

Die Substanz c, löslich in Wasser und in Aether, wurde von concentrirter HO,SO^3 röthlich gefärbt, von Salzsäure gelb, auf Zusatz von conc. HO,SO^3 grünlich. Beim Kochen mit Salzsäure erfolgte eine Ausscheidung und das Filtrat gab nun bei Trommer's Probe eine Reduction von Cu^2O. (Also ein Glyko-Digitalin).

Die erste Ausscheidung α bestand sonach aus krystallinischem Digitalēn, aus schwerlöslichem Digitalin, aus leicht löslichem Glykodigitalin (beide in Aether löslich), aus Gliadin und anhängendem Chlorophyll.

d) Eine zweite Ausscheidung (β) aus der wässrig weingeistigen Bitterstofflösung von a.

Sie wurde wie die erste Ausscheidung analysirt. Es blieb bei der Behandlung mit Aether eine darin unlösliche, in Wasser leicht lösliche Substanz amorph, gelblichgrün, von sehr bitterem Geschmack, stickstoffhaltig. Aus wässriger Lösung durch Gerbsäure in Flocken fällbar. Conc. HO,SO^3 färbt sich damit schön roth, auf Zusatz von

Digitized by Google

Bromwasser verschwindet die Färbung. Mit Salzsäure gekocht entsteht keine grüne, sondern eine bräunliche Färbung; diese saure Lösung reducirte bei der Trommer'schen Probe das Cu^2O^2 zu Cu^2O. (Also ein im Wasser leichtlösliches Glykodigitalin, unlösl. in Aether). Der Staub desselben erregt Niesen.

e) Der in Aether lösliche Theil der Ausscheidung β. Er wurde nach Verdunstung des Aethers mit Wasser behandelt und das in Wasser Gelöste über conc. HO,SO^3 eingetrocknet. Eine amorphe, gelbe, stickstoffhaltige Masse von sehr bitterem Geschmack, deren wässrige Lösung durch Gerbsäure gefällt wurde. Conc. HO,SO^3 rothe Färbung, durch Bromwasser verschwindend. Salzsäure färbt gelbgrün, beim Kochen unter Trübung, dann bei der Trommer'schen Probe Cu^2O^2 zu Cu^2O reducirend. (Also ein im Aether lösliches Glykodigitalin).

f) Beim Auflösen des Abdampfrückstandes der ätherischen Lösung e in Wasser war etwas Unlösliches geblieben, welches in Weingeist aufgenommen wurde. Beim Verdunsten desselben hinterblieb eine warzenförmige citronengelbe Masse; sie schmeckte sehr bitter. (Mikroskopisch erkannte man darin sternförmig gruppirte Nadeln). Wenig Substanz wurde durch HO,SO^3 violett, mehr kastanienbraun gefärbt, auf Zusatz von Bromwasser bläulich bis grünlichblau, auf Ueberschuss des letztern verschwindend. Durch erwärmte Salzsäure grünliche Färbung. Durch Gerbsäure Trübung, durch Natronlauge intensiv gelbe Färbung, durch Fe^2Cl^3 keine Veränderung. (Also ein schwerlösliches Digitalin gemengt mit etwas Digitalēn).*)

g) Eine dritte Ausscheidung (γ) aus der wässrig-weingeistigen Bitterstoffauflösung von a zeigte sich in Aether löslich. Die nach Verdunstung des Aethers bleibende Substanz gab an Wasser etwas Lösliches

*) In der Ausscheidung β befanden sich demnach: In Aether lösliches Glykodigitalin, in Aether unlösliches Glykodigitalin mit wenig Digitalēn.

Digitized by Google

ab: eine bräunliche Masse von sehr bitterem Geschmack, stickstoffhaltig, ein Glykosid, spaltbar durch Salzsäure; conc. HO,SO^3 färbte sich damit klatschrosenroth, die erwärmte Salzsäure gelblichgrün.

h) Das in Wasser Unlösliche der Ausscheidung γ löste sich in Weingeist gelbgrün, war von sehr bittrem Geschmack; färbte conc. HO,SO^3 röthlichbraun, Bromwasser nur gelb; Salzsäure gelblichgrün, besonders nach Zusatz von HO,SO^3. Die Ausscheidung γ hatte sonach ähnliche Eigenschaften wie die Ausscheidung β.

i) Der Rest der weingeistigen Flüssigkeit a, (nach Entfernung der 3 Ausscheidungen α, β, γ) wurde mit dem doppelten Volumen Aether versetzt und die aus dem Gemisch sich ausscheidende Masse über conc. Schwefelsäure eingetrocknet. Die sehr gefärbte Masse wurde mit Chloroform digerirt, worin sie sich nur theilweise löste. Die ungelöst gebliebene Masse hielt hartnäckig Chloroform zurück, wodurch sie zähe Beschaffenheit erhielt; nach längerem Erwärmen im Wasserbade verlor sie dasselbe und wurde beim Erkalten fest und spröde, dem Jalapenharz gleichend. In Wasser leicht löslich, von rein bitterem Geschmack. Mit Salzsäure gekocht, scheidet die wässrige Lösung Harz ab und in der Flüssigkeit findet sich reichlich Zucker. Mit Natronhydrat-Kalk geglüht, giebt die Masse kräftige Ammoniakentwicklung, enthält also Stickstoff. Bleiessig giebt in der wässrigen Lösung nur unbedeutende Trübung, aber nach Zusatz von Ammoniak starke Fällung. Mit conc. HO,SO^3 färbt sich die Masse schön roth, nach Wasserzusatz dunkelgrün. (In Chloroform unlösliches, in Wasser leichtlösliches Glykodigitalin).

Der Chloroformauszug hinterliess abgedampft eine hellgelbe harzartig spröde Masse von intensiv bitterem Geschmack, stickstoffhaltig, löslich in Wasser, neutral gegen Curcuma, gegen blaues und rothes Lackmuspapier, fällbar durch Gerbsäure. Mit conc. Schwefelsäure wird dieselbe roth, auf Zusatz von Bromwasser nicht verändert, bei Verdünnung mit Wasser grün. Mit Salzsäure gekocht färbte sich die

Digitized by Google

Lösung intensiv gelb, schied grünliche Harzflöckchen aus und in der Lösung war Zucker vorhanden. (Also ein stickstoffhaltiges Glykodigitalin, löslich in Wasser und Chloroform, nicht in Aetheralkohol; reichlich vorhanden).

k) Die alkoholisch ätherische Lösung von i wurde eingedunstet und der Rückstand mit Wasser aufgenommen. Dasselbe löste eine amorphe gelbbräunliche Substanz von intensiv bitterem Geschmack. Conc. HO,SO^3 schön hellrothe Färbung, auf Zusatz von Bromwasser verschwindend. Salzsäure bewirkte nicht grüne, sondern nur gelbliche Färbung. (Lösliches Digitalin, nur wenig betragend).

l) Das in Wasser Unlösliche von k war in Weingeist löslich. Es hatte bräunliche Farbe und bittern Geschmack. Mit HO,SO^3 röthl. Färbung, die durch Bromwasser verschwand, mit Salzsäure erwärmt, wurde es grün gefärbt, ohne dass sich Zucker bildete. (Also schwerlösl. Digitalin, kein Glykosid).

m) Zweiter Tannin-Niederschlag. Beim Eindampfen des Filtrates vom ersten Galläpfelaufguss-Niederschlag hatte sich noch etwas Niederschlag gebildet, welcher ebenfalls mit PbO,CO^2 gemengt, eingetrocknet und mit Weingeist ausgezogen wurde. Bei Concentration dieses Auszugs bildete sie eine Ausscheidung (δ), welche theilweise in Aether, theilweise löslich war in Wasser. Die Mutterlauge wurde eingedunstet und der Rückstand mit Aether behandelt. Der darin lösl. Theil war fest, bräunlich, harzartig, stickstoffhaltig, neutral, löslich in Wasser, sehr bitterschmeckend, ein Glykosid. Wurde mit HO,SO^3 roth, auf Zusatz von Bromwasser intensiv kirschroth.

n) Der in Aether ungelöste Theil löste sich in Wasser, trocknete zu einer gelben spröden warzigen Masse ein, deren Staub Niesen erregte. Ein stickstoffhaltiges Glykosid von sehr bitterem Geschmack. Conc. Schwefelsäure wird erst gelb, dann braun gefärbt, auf Zusatz von Bromwasser röthet sich die Mischung.

Digitized by Google

Als Hauptergebnisse der vorliegenden Analyse sind hervorzuheben:

A) Aus einem Digitalisextract, nach Pharm. Boruss. edit. VII bereitet, scheidet sich bei ruhigem Stehen seiner concentrirten wässrigen Lösung ein Absatz aus, in welchem sich nachweisen lassen:

1) Sternförmig gruppirte farblose Nadeln, geruch- und geschmacklos (nicht bitter, nicht scharf), schwerlöslich in Wasser und Weingeist, unlöslich in Aether und Chloroform, nicht fällbar durch Gerbsäure, stickstofffrei; conc. HO,SO^3 rothe Färbung; nicht spaltbar durch Säuren (nicht zu den Glykosiden gehörend). Sie haben die meiste Aehnlichkeit mit dem Digitalēn (le digitalin) von Hommolle und Quevenne und bewirken, häufig, noch verunreinigt mit amorphen bitteren Stoffen der Digitalis, die Täuschung als seien letztere krystallisirbar.

2) Schwerlösliches harzartiges amorphes Digitalin (kein Glykosid, stickstoffhaltig). Spröde, völlig neutral, von ungemein bitterem Geschmack, hintennach Zunge und Lippen betäubend. Selbst in siedendem Wasser schwerlöslich. Leichtlöslich in Aetherweingeist, Aether und in Chloroform. Gerbsäure bewirkt flockige Fällung. Conc. Schwefelsäure färbt sich damit hellroth bis kastanienbraun, mit wenig Bromwasser vermischt blau und schillernd.*) Diese Substanz hat mit Nativelle's amorphem Digitalin die meiste Aehnlichkeit.

3) Begleitet sind die beiden Stoffe von kleinen Mengen Fett und Chlorophyll; Gerbsäuren liessen sich in dem Absatze nicht auffinden.

B. Der durch Galläpfelaufguss aus der wässrigen Lösung des vom Absatze befreiten Digitalisextractes erhaltene Niederschlag, durch Behandlung mit frischgefälltem kohlens. Bleioxyd von Gerbsäure befreit, giebt an Weingeist folgende Stoffe ab:

---

*) Mit verdünnter NO^5, oder HCl, oder verd. SO^3 übergossen, der langsamen Verdunstung über conc. SO^3 überlassen, färbt es sich grün, ohne Krystalle zu geben.

Digitized by Google

1) Digitalēn, krystallisirbar, unlösl. in Aether.

2) Schleimige Substanz, unlösl. in Aether (Gliadin)

3) Chlorophyll (kleine Mengen).

4) Amorphes harzartiges schwerlösliches Digitalin (stickstoffhaltig, kein Glykosid), löslich in Weingeist, in Aether und Chloroform.

5) Leichter lösliches Digitalin (ein Glykosid), löslich in Wasser, Weingeist und in Aether; kurz: Glykodigitalin löslich in Aether. Eine amorphe gelbe stickstoffhaltige Substanz, von sehr bitterem Geschmack, fällbar durch Gerbsäure. Conc. HO,SO^3 rothe Färbung*) durch Bromwasser verschwindend. Salzsäure färbt gelbgrün.

6) Leichtlösliches Glykodigitalin, unlöslich in Aether. Amorph, stickstoffhaltig, von sehr bitterem Geschmack, aus wässriger Lösung durch Tannin in Flocken fällbar. Sein Staub erregt Niesen. Conc. HO,SO^3 färbt schön roth, auf Zusatz von Bromwasser verschwindend. Mit Salzsäure gekocht entsteht keine grüne, sondern eine bräunliche Färbung.

7) Leicht lösliches Glykodigitalin, unlöslich in Aetheralkohol und in Chloroform. Amorph, dem Jalapenharz gleichend, spröde. (Hält leicht Chloroform zurück und bleibt dann zähe). Von rein bitterem Geschmack. Conc. HO,SO^3 färbt sich damit schön roth, auf Wasserzusatz dunkelgrün.

8) Leichtlösliches Glykodigitalin, unlöslich in Aetheralkohol, löslich in Chloroform. (Reichlich vorhanden). Hellgelbe, harzartig spröde Masse, stickstoffhaltig; von intensiv bitterem Geschmack, neutral gegen Reagenzpapiere (wie alle übrigen Bitterstoffe der Digitalis) fällbar durch Gerbsäure. Conc. HO,SO^3 färbt roth, Bromwasser unverändert, auf Wasserzusatz grün.

---

*) Klatschrosenroth.

Digitized by Google

Auch das von G. F. Walz 1848 dargestellte Digitalin unserer Sammlung ist stickstoffhaltig.

An diese Versuche mit frischbereitetem Digitalisextract reihten sich solche mit altem Extract an, welches mir von Herrn Pharm. Lorenz Müller aus Rohrbach zur Disposition gestellt wurde. Herr Müller hat unter meiner Leitung die Abscheidung des Digitalins daraus vorgenommen und mir darüber am 12. März 1868 berichtet. 9 Pfunde eines nach Pharmacopoea saxonica bereiteten Extractes (etwa 10 Jahre alt) wurden in Arbeit genommen. Auch für dieses Extract wird das frische mit eintretender Blüthe (und noch vor Eintritt derselben) gesammelte Kraut mit etwas Wasser im Steinmörser zerquetscht und der ausgepresste Saft zur Extractbereitung verwendet. Durch Aufkochen des Saftes wird das Eiweiss etc. entfernt und der Saft zur Honigconsistenz verdampft. Nun heisst es weiter: Faecibus cum Herba expressa residua mixtis affundatur Spiritus vini rectificatissimi tantum, ut duplum sit tam faecum quam herbae expressae. Digerantur et exprimantur. Liquorem expressum et colatum destillatione subjice ad dimidiam usque residuum evaporet ad mellis spissitudinem et addito succo herbae concentrato, nova evaporatione ad consistentiam massae pilularum redigatur.

Hier kommen also auch die harzigen Bitterstoffe mit in das Extract, was bei dem nach Pharm. boruss. ed. VII bereiteten nicht, oder nur unvollkommen stattfinden kann.

Das Extract wurde in der hinreichenden Menge Wasser gelöst, die Lösung filtrirt und mit Gerbsäurelösung unter sorgfältiger Vermeidung eines Ueberschusses der letztern gefällt, der Niederschlag ausgewaschen, mit frischgefälltem kohlensauren Bleioxyd gemengt und im Wasserbade zur staubigen Trockne gebracht. Ein Theil dieses Pulvers wurde mit Weingeist bis zur Erschöpfung ausgezogen, von dem Auszuge der Weingeist zum grössten Theile abdestillirt, der Retortenrückstand im Wasserbade eingedampft und mit Wasser wieder aufgenommen, um harzige Substanzen und Chlorophyll abzuscheiden. Die wässrige Lösung, obgleich

Digitized by Google

hinlänglich verdünnt, liess sich nur sehr langsam filtriren. Es wurde desshalb, um Zersetzung zu vermeiden, die unfiltrirte Flüssigkeit eingedampft, ebenso der auf dem Filter zurückgebliebene grüne schleimige Rückstand. Ein Theil des Filtrats der wässrigen Lösung wurde ebenfalls eingedampft und der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen.

Ein 2. Theil des wässrigen Filtrates wurde ebenfalls eingedampft und als sich am Rande der Schale während des Eindampfens grünes Gerinnsel abschied, nochmals filtrirt. Das Filtrat wurde abgedampft, der Rückstand mit absol. Alkohol übergossen und dieser zweite alkoh. Auszug mit dem ersten vereinigt.

Beim Eindampfen der unfiltrirten wässrigen Lösung schieden sich am Rande der Schale ebenfalls grüne zähe Gerinnsel aus, welche hinweggenommen und mit Alkohol ausgezogen wurden. Der Abdampfrückstand der wässrigen Lösung wurde ebenfalls mit absolutem Alkohol behandelt, wobei wiederum viel Unlösliches hinterblieb.

Sämmtliche alkoholische Auszüge wurden vereinigt und mit Aether vermischt. Aus dieser Mischung schied sich abermals viel unlösliche Substanz aus.

Von der äther-alkoholischen Lösung wurde der Aether-Alkohol abdestillirt und die zurückbleibende Flüssigkeit mit Wasser versetzt. Hierbei schied sich sofort eine grüne harzartige Masse ab, welche sich erst nach 28 mal nacheinander wiederholtem Behandeln mit heissem Wasser darin löste, wobei noch Chlorophyll ungelöst blieb.

Die wässrigen Auszüge wurden concentrirt und mit gut ausgewaschner Knochenkohle im Wasserbade 24 Stunden lang digerirt. Die Lösung war beinahe entfärbt und hatte auch allen bitteren Geschmack verloren. Dieselbe wurde desshalb von der Kohle abgegossen und diese mehremale hintereinander mit neuen Wassermengen ausgekocht, bis die letzte Abkochung nicht mehr gefärbt erschien. Diese wässrigen Auszüge schmeckten nur wenig bitter.

Digitized by Google

Die mit Bitterstoff beladene Knochenkohle wurde nun 4 mal nacheinander mit neuen Mengen 80 gräd. Weingeist ausgekocht, wodurch der Bitterstoff ausgezogen wurde und beim Verdunsten des Weingeists hinterblieb.

Das so erhaltene Präparat erschien terpenthinartig zähe, griesig körnig, zeigte aber bei 300 facher Linienvergrösserung keine Krystalle, schmeckte ungemein bitter und betäubte Zunge und Lippen. Sehr schwer löslich in Wasser; in kochendem Wasser ölig schwimmend. Löslich in Weingeist und Aether. Mit conc. Schwefelsäure färbt es sich braun, auf Zusatz von wenig Bromwasser violettroth. Es ist kein Glykosid. Gerbsäure fällt es weiss. Bleizucker keine Fällung, auf Zusatz von Ammoniak starke weisse Fällung.

Mit Natronkalk zusammengerieben entwickelt es starken Digitalingeruch, aber Salzsäure erzeugt mit den Dünsten desselben keine Nebel. Mit Natronkalk geglüht, entwickelt es reichlich Ammoniak, war also ebenfalls stickstoffhaltig. (An diesen Versuchen betheiligte sich auch Herr E. Stapff aus Kaltennordheim).

Die Ausbeute war leider eine sehr geringe. Sie beschränkte sich obendrein nur auf das im Aether lösliche terpenthinartig zähe „Digitalacrin."

Ueberblicken wir schliesslich die sämmtlichen über die bitteren und scharfen Stoffe der Digitalis gemachten Beobachtungen, so stellt sich folgendes heraus.

Schon Destouches (1809) scheidet aus den Blättern des rothen Fingerhuts ein verdicktes grünes harziges Oel.

Haase und Rein (1812) erhalten über 5 Proc. eines weichen Harzes, ähnlich einem Gemenge von Harz u. fettem Oel, in welchem sie die vorzügl. Wirksamkeit des Fingerhuts concentrirt glauben.

Le Royer (1824) isolirt durch Aether eine braune schmierige zerfliessliche Substanz von alkalischer Reaction, deren energische Wirksamkeit auf Thiere Dr. Prevort constatirt.

Digitized by Google

R. Brandes (1824) erwähnt, dass das narkotische Princip der Digitalis amorph sei und keine alkalische Beschaffenheit besitze.

Dumenil (1827) erhält aus Digitalisextract durch Aether eine so scharfe Substanz, dass etwas davon auf die Zunge gebracht einen langen dauernden ätzenden Geschmack verursacht.

Dulong von Astafort (1827) erklärt, gestützt auf Versuche, das Digitalin für einen eigenthümlichen bitteren Stoff, der nicht die Eigenschaften einer Salzbasis besitze, obgleich er durch Galläpfelaufguss gefällt werde. Sein Digitalin ist unlöslich in Aether, aber löslich in Essigäther, sehr leicht löslich in Wasser und Weingeist. Es wird noch gefällt durch Bleiessig.

Nach Walz muss desshalb Dulong als Entdecker des Digitalins betrachtet werden.

Lancelot (1833) erhält sein Digitalin durch Einwirkung von salzsaurem Wasser auf Digitalisextract; dasselbe ist also offenbar ein Spaltungsproduct des vorhandenen Bitterstoffs. (Eine warzenförmige krystallinische Substanz an deren Oberfläche sich eine fettige Substanz absondert. Conc. Schwefelsäure färbt dieselbe erst rosenroth, dann olivengrün).

Radig erhält (1834) sowohl Le Royer's Digitalin (nennt es aber Pikrin), als auch Lancelots Digitalin.

Brault und Poggiale (1835) erklären, dass man bis auf Weiteres „das Harz der Digitalis“ als deren wirksamen Bestandtheil ansehen müsse.

Barthol. Trommsdorff (1837) erhielt den Bitterstoff der Digitalis aus ätherischer Lösung nach Zusatz von Wasser und Verdunstung in öligen Tropfen, die in der Kälte zu einem gefärbten Harze erstarrten. Er beobachtete, dass der Bitterstoff durch das wiederholte Verdunsten seiner wässrigen Lösung allmählig in Harz übergeführt wurde. — Den vereinten Bemühungen von Homolle und Quevenne gelang es endlich, das wirksame Princip der Digitalis zu isoliren, von welchem sie unter Siegel eine Probe am 28. Juli 1841 bei der

Digitized by Google

Société der Pharmacie deponirten). Ihr Digitalin ist das heutige schwerlösliche amorphe Digitalin.

Nativelle (1845) unterscheidet normales Digitalin, leicht lösl. in Wasser und modificirtes Digitalin schwerlöslich in Wasser.

L. A. Buchner jun. kommt wieder auf das Lancelot'sche Digitalin zurück (ein Zersetzungsproduct der normalen Bitterstoffe durch Einwirkung von Säuren).

G. F. Walz (1846 — 1858) stellt Digitalosin, Digitaletin und Digitalacrin auf und nennt später das Digitalosin Digitalin, während sein Digitaletin dem Homolle-Quevenne'schen Digitalin entspricht. Als Spaltungsproducte nennt er Digitaliretin und Paradigitaliretin.

Das Digitalacrin zerlegt er später in 2 scharfe Stoffe: Alphadigitalacrin und Betadigitalacrin, ferner in Digitaloïn (Digitalinfett) und Digitaloïnsäure.

Kosmann entdeckt (1845) die bittre und scharfe Digitolsäure und untersucht (1860) das Digitalin von Homolle und Quevenne. Seine Formeln für dasselbe und für das Spaltungsproduct Digitaliretin stimmen nicht mit den Walz'schen Formeln überein.

Lebourdois erhält (1848) ein krystallisirtes Digitalin durch Hülfe von thierischer Kohle; dasselbe ist unlöslich in Aether.

Ueber Engelhardt's basisches Digitalinum fluidum (1862) hat man seitdem nichts Näheres erfahren.

Grandeau's Reaction auf Digitalin (1864) wird von Julius Otto (1867) genauer festgestellt. (Otto benutzte ein Digitalin von kratzend ekelhaftem Geschmack).

Jules Lefort (1864) hebt die Nativelle'sche Unterscheidung von löslichem deutschen und unlöslichem französischen Digitalin aufs Neue hervor und C. A. Nativelle veröffentlicht (1869) die Darstellungsmethode für sein krystallisirtes Digitalin, dem er nach Analysen von Lebaigue die Formel $C^{50}H^{40}O^{30}$ zuerkennt.

Digitized by Google

Unsere Versuche ergeben nun ebenfalls, dass es verschiedene bittere und scharfe Stoffe in den Digitalisblättern giebt, darunter solche, die durch Spaltung Zucker liefern (Glykodigitaline) und solche, die keinen Zucker geben (Acrodigitaline); solche, löslich in Aether und solche, unlöslich darin und auch unlöslich in Aetheralkohol; endlich solche, löslich in Chloroform und solche, unlöslich in demselben.

Soll auf diesem Gebiete endlich Klarheit werden, so müssen wir aufhören, jeden neugefundenen Körper aus Digitalis schlechthin „Digitalin“ zu nennen, wir müssen vielmehr den Arbeiten unserer Vorgänger Gerechtigkeit wiederfahren lassen, ohne desswegen das Neue und wirklich Bessere zu verkennen.

Jena, den 16. August 1870. *H. L.*

Ueber die Identität des Aldehydins mit dem Collidin;

von Dr. Herm. Vohl in Cöln.

In den Annalen der Chem. und Pharm. Suppl. V, 94, sowie im chemischen Centralbl. 1868, 478, bringt A. Baeyer eine vorläufige Notiz bezüglich einer von ihm entdeckten flüchtigen Base, welche er durch Erhitzen von Aldehyd-Ammoniak mit Harnstoff erhalten, und welcher er den Namen Aldehydin gegeben hat.

E. Ador und A. Baeyer haben diese Substanz später genauer untersucht (Bericht d. deutsch. chem. Gesellschaft I, 189) und gefunden, dass die Ausbeute erheblich vermehrt wird, wenn man Aldehyd-Ammoniak mit Harnstoff und essigsaurem Ammoniak auf 120° bis 130° C. erhitzt, resp. der Destillation unterwirft. Das Destillationsproduct besteht aus einer wässerigen schwerern und einer öligen leichtern Flüssigkeit, welche letztere das Aldehydin ist. Den Siedepunkt geben dieselben zu + 175° C. an und geben dem Aldehydin nun die Formel $C^{16}H^{11}N$ (wenn $C = 6$) oder $C^8H^{11}N$ (wenn $C = 12$).

Der Geruch soll stark betäubend nach Coniin (?) sein, wesshalb sie auch diese Substanz zur Ueberführung in Coniin

Digitized by Google

durch Wasserstoffzuführung mit Natriumamalgam behandelten, jedoch ohne günstigen Erfolg. Mit HCl bildete die Base ein leichtlösliches in Nadeln krystallisirendes Salz; mit Platinchlorid verharzt es sich (die Base für sich, oder als salzsaure Verbindung?); salpetersaures Quecksilber (welches?) und Ferridcyankalium geben mit dieser Base (direct?) krystallinische Verbindungen. Schliesslich erklären sie die Entstehung des Aldehydins aus dem Aldehyd-Ammoniak nach der Gleichung:

$$4\,CH^3CH(H^2N)(HO) = C^8H^{11}N + 3\,H^3N + 4\,H^2O \ (?!)$$

(Jahresbericht f. d. Fortschritte d. Chem. von Adolph Strecker 1868, 729.).

Auf den ersten Blick sieht man, dass die Formel des Aldehydins mit derjenigen des Collidins und des mit Letzterem isomeren Xylylamins (Xylidins) vollständig übereinstimmt; die chemischen und physikalischen Eigenschaften theilt das Aldehydin nach den Angaben dieser Autoren vollständig mit dem Collidin, welches zur Reihe der Pyridinbasen gehört.

Aus dieser auffallenden Uebereinstimmung der Formel und der Eigenschaften des Baeyer'schen Aldehydins mit dem von Anderson 1854 entdeckten Collidin, $C^{16}H^{11}N$, sowie dem so häufigen Auftreten der ölartigen flüchtigen Basen der Pyridinreihe in den Producten der trocknen Destillation der verschiedenartigsten stickstoffhaltigen organischen Gebilde und Fossilien (Fleisch, Horn, Haaren, Knochen, Eiweiss, Leim, Kleber, Pflanzenblätter, Torf, Braunkohlen, Steinkohlen, bituminösem Mergelschiefer, Blätterschiefer etc. etc.), so wie aus dem Auftreten der Pyridinbasen neben Aethylamin bei der trocknen Destillation des schwefeligsauren Aldehyd-Ammoniaks bei Gegenwart starker Basen liess sich mit vieler Wahrscheinlichkeit der Schluss ziehen, dass hier eine Verwechselung mit Collidin stattgefunden habe. Zur Aufklärung wurde die Darstellung des Baeyer'schen Aldehydins nach den angegebenen Methoden vorgenommen und zwar sowohl mit, wie auch ohne essigsaures Ammoniak; die Ausbeute war in letzterem Falle bezüglich der ölartigen Basen nicht erheblich vermehrt und die von den Autoren angegebene vermehrte Ausbeute beruht auf einer Täuschung. In letzterem Falle,

Digitized by Google

wenn nemlich essigsaures Ammoniak zugesetzt wurde, enthielt der wässerige Theil des Destillates grössere Mengen von Ammoniaksalzen, wodurch die Löslichkeit der ölartigen Basen in der wässerigen Flüssigkeit vermindert und dieselben vollständiger, als bei alleiniger Anwendung von Harnstoff, wobei viel freies Ammoniak auftritt, ausgeschieden wurden.

A. Aus dem wässerigen Destillat wurden durch Sättigen mit HCl, Behandeln der Salzmasse mit Aetherweingeist, Zersetzen der in Aether-Weingeist löslichen Salzmasse durch Kalihydrat, Fractioniren der flüchtigen Basen und Trennung der Platindoppelsalze durch successive Krystallisation, hauptsächlich zwei verschiedene Platinverbindungen ausgeschieden, 1) scheidet sich eine Verbindung in schönen gelben Nadeln aus, welche sich beim Kochen mit Wasser zersetzt, und in ein schwerlösliches, in gelben Körnern krystallisirendes Salz übergeführt wird. Das in Nadeln krystallisirende Salz ergab beim Verbrennen 33% metallisches Platin, das Zersetzungssalz hingegen 37,5% Platin; der Chlorgehalt betrug bei Ersterem 35,49%, beim Zweiten nur 27%. Dieser procentische Platin- und Chlorgehalt entspricht den beiden Platindoppelsalzen des Picolins, welche die Formel

$$(C^{12}H^{7}N, HCl) + PtCl^{2} \text{ und}$$
$$(C^{12}H^{7}N) + PtCl^{2} \text{ haben.}$$

Ersteres Salz enthält 33,054% Platin und 35,53% Chlor; das zweite Salz enthält dagegen 37,63% Platin und 26,98% Chlor.

2) Scheidet sich eine in grossen orange-rothen Tafeln krystallisirende Verbindung aus. Die Analyse ergab bei diesem Platinsalze einen Platingehalt von 31,48% und einen Chlorgehalt von 34%.

Der Platin- und Chlorgehalt entspricht dem Lutidin-Doppelsalz. Dasselbe hat die Formel

$$(C^{14}H^{9}N, HCl) + PtCl^{2},$$

dessen Platingehalt sich auf 31,577% und dessen Chlorgehalt sich auf 33,952% berechnet.

Die Ausbeute an Lutidinsalz war bei Weitem überwiegend und wurde so viel erhalten, dass aus demselben eine

Digitized by Google

Quantität reiner Basis dargestellt werden konnte, die es ermöglichte, den Siedepunkt und das spec. Gewicht zu bestimmen. Der Siedepunkt lag zwischen 154° und 155° C. und das spec. Gewicht war bei 0° C. = 0,947; die Basis hatte einen stechenden betäubenden Geruch und war schwer in kaltem Wasser löslich. Die wässerige Lösung trübte sich beim Erwärmen, wurde jedoch beim Erkalten wieder klar. Diese Eigenschaften kommen alle dem reinen Lutidin zu.

B. Bei dem ölartigen Destillate wurden auf ähnliche Weise wie bei dem wässerigen Theile die Trennung der Basen vorgenommen und ausser dem Picolin- und Lutidin-Doppelsalze eine reichliche Menge eines in gelben Prismen und Nadeln krystallisirenden Salzes gewonnen, welches bei der Zersetzung mit Kalihydrat eine ölartige Base lieferte, die nachfolgende Eigenschaften zeigte: Siedepunkt zwischen 179° und 180° C. Die Base stellt eine wasserhelle ölartige Flüssigkeit dar, von starkem Strahlenbrechungsvermögen und einem betäubenden scharfen Geruch, der Geschmack im Anfang brennend hernach anhaltend bitter; spec. Gewicht = 0,944 (bei 0° C.); kaum in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich. Mit Salzsäure bildete sie eine in feinen Nadeln krystallisirende, in feuchter Luft zerfliessliche Verbindung, welche mit Platinchlorid eine Doppelverbindung lieferte, die in schönen gelben Nadeln anschoss, luftbeständig war und einen Platingehalt von 30,19 % und einen Chlorgehalt von 32,6 % ergab.

Bei der Analyse ergab die reine Substanz nachfolgende procentische Zusammensetzung:

C =	79,248
H =	9,112
N =	11,468
	99,828
Verlust =	0,172
	100,000.

Diese procentische Zusammensetzung entspricht der Formel $C^{16}H^{11}N$ welche verlangt:

$$\begin{aligned} C &= 79{,}338 \\ H &= \ \ 9{,}090 \\ N &= 11{,}572 \\ \hline & 100{,}000. \end{aligned}$$

Dieser Körper war demnach Collidin, wofür auch der Platin- und Chlorgehalt des Platindoppelsalzes spricht. Das Collidin-Doppelsalz hat nemlich folgende Zusammensetzung $C^{16}H^{11}O, HCl + PtCl^{2}$ und enthält Platin $= 30{,}227\,\%$ und Chlor $= 32{,}500\,\%$. Dieses Platinsalz scheidet sich nur aus einer angesäuerten Flüssigkeit aus; Ueberschuss der Base verursacht ein Verharzen.

Die restirende Mutterlauge dieser Platinsalze ergaben keine reinen Substanzen mehr.

Es erhellt aus dem Angegebenen, dass das von Baeyer entdeckte Aldehydin Collidin war, welches durch einen Gehalt von Lutidin einen Siedepunkt von 175° C. angenommen hatte.

Da bei der Destillation eines Gemisches von Aldehyd-Ammoniak und Harnstoff (sowohl mit, wie auch ohne Zusatz von essigsaurem Ammoniak) ausser dem Collidin noch Picolin und Lutidin auftreten, so kann die Gleichung, nach welcher nach E. Ador und A. Baeyer die Entstehung ihres Aldehydins resp. des Collidins aus dem Aldehyd-Ammoniak vor sich gehen soll, unmöglich richtig sein.

Die Angaben von L. Hermann, der, zu Folge seiner Versuche an Thieren, das Aldehydin als ein schwaches Gift bezeichnet, welches narkotisch auf das Centralsystem wirkt, haben keinen Werth, insofern er mit unreiner Substanz, einem Gemisch von Lutidin und Collidin in unbekannten Verhältnissen, seine Versuche anstellte. Uebrigens ist es eine bekannte Thatsache, dass die Basen der Pyridin-Reihe betäubend und schliesslich als Gifte wirken und die Heftigkeit der Einwirkung mit dem Steigen des Siedepunktes abnimmt.

Bei der ersten Fractionirung des öligen Rohdestillates, stieg schliesslich der Siedepunkt bis über 300° C. und es ist

Digitized by Google

anzunehmen, dass bei der Zersetzung des Aldehyd-Ammoniaks auf diese Weise auch die Basen der Pyridin-Reihe mit höherem Siedepunkt, wie das Parvolin, Coridin, Rubidin und Viridin erzeugt werden.

Cöln im August 1870.

Ueber die Anwendung des gereinigten Dextrins zur Bereitung der trocknen narkotischen Extracte.

Von L. W. Jassoy, Apotheker in Frankfurt a/Main.

Um kleine Mengen narkotischer Extracte als Zusatz zu Pulvermischungen bequem und ohne Verlust abwägen zu können, hat man seit langer Zeit die betreffenden Extracte unter Zusatz eines indifferenten Pulvers ausgetrocknet und in pulverigem Zustande zum Gebrauch vorräthig gehalten.

Mannichfach sind die Mittel, welche zur Erreichung dieses Zweckes vorgeschlagen wurden und hat man Zucker, Milchzucker, Süssholzwurzel, Bohnenmehl, sogar Kartoffelzellstoff dazu benutzt.

Mit allen diesen Körpern wird auch der beabsichtigte Zweck mehr oder weniger gut erreicht; doch liessen sie alle noch Manches zu wünschen übrig und hat man daher längst darnach gestrebt, ein Mittel zu finden, mit Hülfe dessen die Extracte sich einerseits leicht austrocknen und dann auch leicht zerreiben lassen, anderer Seits sollte das gewonnene Extractpulver sich, ohne feucht zu werden, aufbewahren lassen und, wenn möglich, in Wasser löslich sein.

Vor einigen Jahren wurde nun als ein den letzteren Forderungen entsprechender Körper gereinigtes Dextrin empfohlen. Diesen Vorschlag habe ich seither vielfach geprüft und sehr brauchbar gefunden. Man erhält damit in der That auf eine äusserst leichte und bequeme Weise trockne Extractpulver, welche sehr wenig hygroskopisch sind und sich in Wasser rasch und völlig lösen lassen.

Digitized by Google

Da nun das Dextrin ein ganz indifferenter Körper ist, welcher die Wirksamkeit mit ihm verbundener narkotischer Extracte in keiner Weise beeinträchtigen dürfte, so ziehe ich dasselbe für den vorliegenden Zweck allen anderen bis jetzt vorgeschlagenen Körpern vor und möchte die Aufnahme einer entsprechenden Vorschrift zur Herstellung der trocknen narkotischen Extracte in die zu erwartende neue Pharmakopöe warm befürworten.

Nachstehend soll denn nun das von mir seither angewandte Verfahren zur Reinigung des Dextrins (denn das gewöhnliche im Handel vorkommende ist für unseren Zweck ganz unbrauchbar) genau beschrieben werden.

Man löse gutes käufliches Dextrin in der 6- bis 8fachen Menge kalten destillirten Wassers auf, lasse 24 Stunden an einem kühlen Orte stehen und filtrire die Lösung durch lockeres Filtrirpapier, was etwas langsam geht und wobei ein sehr beträchtlicher unlöslicher Rückstand auf dem Filter zurückbleibt. Das klare Filtrat verdampfe man in einer Porzellanschale im Dampfbade zur dicken Syrupsconsistenz und füge unter Umrühren so lange starken Weingeist zu, bis sich das Dextrin in Form einer weissen, zähen, fadenziehenden Masse am Boden der Schale abgeschieden hat. Man darf dabei den Alkohol nicht sparen, denn einer Seits lässt sich derselbe durch Destillation in völlig brauchbarem Zustande wieder gewinnen, anderer Seits bleibt nicht unbeträchtlich Dextrin in Lösung, wenn man zu wenig Alkohol zugesetzt hat. Man lasse nun 12 Stunden lang ruhig stehen und giesse dann den schwach gelb gefärbten, neben etwas Dextrin vielen Traubenzucker enthaltenden Alkohol von der am Boden der Schale sitzenden zähen Dextrinmasse ab. Diese Scheidung lässt sich nur dann leicht und vollständig ausführen, wenn man genug Alkohol zugesetzt hat, indem anderen Falls das Dextrin eine mehr flüssige, syrupartige Masse bildet, deren Abscheidung schwieriger ist. Man setze nun die Schale wieder auf das Dampfbad, lasse die Masse völlig austrocknen, was sehr leicht von Statten geht, und zerreibe den Rückstand zu einem gröblichen Pulver.

Digitized by Google

Das so erhaltene Dextrin ist rein weiss, ganz geruchlos, von süsslich schleimigem Geschmack und leicht und völlig löslich in Wasser. Ich erhielt je nach der Güte des angewandten käuflichen 40—60% reines Dextrin.

Die Herstellung der trocknen narkotischen Extracte mittelst solchen gereinigten Dextrins gelingt nun sehr leicht in der folgenden Weise.

In einen etwas geräumigen Porzellanmörser gebe man eine genau abgewogene Menge des betreffenden Extracts, setze denselben auf eine passende Oeffnung des Dampfapparats, lasse heiss werden und rühre so lange kräftig mittelst des Pistills um, bis das Extract beim Reiben Fäden zu ziehen beginnt, was nach kurzer Zeit der Fall sein wird. Nun schütte man so viel Dextrin, als man Extract in Arbeit genommen hatte, hinzu, arbeite gut durch einander und stelle zum Erkalten an einen trocknen Ort bei Seite. Die Masse wird dann hart und spröde geworden sein, so dass sie sich ohne Schwierigkeit zu einem gröblichen Pulver zerreiben und das an den Wänden des Mörsers und am Pistill hängende mittelst eines scharfen Spatels abstossen lässt. Man setzt nun den Mörser sammt Inhalt an eine nicht zu heisse Stelle des Trockenschranks oder noch besser in einen Exsiccator über Chlorcalcium, wo die völlige Austrocknung rasch sich beendigen lässt. Es bleibt nur noch übrig, den entstandenen Gewichtsverlust durch Dextrin zu ersetzen und das Ganze zu einem feinen, gleichförmigen Pulver zu zerreiben.

In wohlverkorkten kleinen Gläsern aufbewahrt, halten sich solche Extracte ganz vortrefflich. Da sie in Wasser rasch und leicht löslich sind, so können sie auch da eine bequeme Verwendung finden, wo der Arzt kleine Mengen narkotischer Extracte als Zusatz zu Mixturen oder Tropfen verordnet hat. Die wässrige Lösung verträgt selbst einen mässigen Zusatz von Weingeist, ohne Dextrin abzuscheiden.

Digitized by Google

Ueber die flüchtigen Säuren des Crotonöls.

Von A. Geuther und O. Frölich. *)

Um die aus Aethyldiacetsäure künstlich darstellbaren Säuren von der Zusammensetzung $C^4H^6O^2$, insbesondere die Quartenylsäure, mit der nach Schlippe**) im Crotonöl natürlich vorkommenden und von ihm unter dem Namen Crotonsäure beschriebenen Verbindung einer genauen Vergleichung zu unterwerfen, wurde die letztere in grösserer Menge darzustellen versucht.

Vier Pfund besten Crotonöls***) wurden zu diesem Zwecke mit starker Natronlauge verseift und nach Entfernung der braunen Seife die schwarze Unterlauge, mit Schwefelsäure übersättigt, in einer kupfernen Blase der Destillation unterworfen. Das wässerige Destillat, in welchem Oeltheilchen schwammen, wurde mit Soda neutralisirt, bis auf ein geringes Volumen eingedampft und dann mit Schwefelsäure übersättigt. Die sich dabei ausscheidenden öligen Säuren wurden von der Flüssigkeit getrennt und letztere noch durch mehrmaliges Schütteln mit alkoholfreiem Aether ausgezogen. Der Aether wurde zu der ölig abgeschiedenen Säure-Menge gefügt, die ätherische Lösung mit Chlorcalcium entwässert und dann im Wasserbade vom Aether befreit. Es blieben 44 Grm. eines braun gefärbten Oels zurück, welches zur vorläufigen Reinigung einmal destillirt wurde. Das Thermometer stieg dabei rasch auf 115° und von da allmählich höher bis auf 270°, während in der Retorte nur noch wenig einer schwarzen schmierigen Masse zurückblieb.

Die ganz allmählich und ziemlich gleichmässig steigende Siedetemperatur deutete auf ein Gemisch von mehren Säuren. Nach häufig wiederholter fractionirter Destillation wurde die Flüssigkeit in folgende vier Portionen getheilt:

---

*) Von den Hrn. Verfassern als Separatabdruck aus der Jenaischen Zeitschrift für Medicin und Naturwissenschaften 1870 erhalten. *H. L.*

**) Ann. der Chem. u. Pharm. CV. 19.

***) Von Hrn. H. Trommsdorff in Erfurt bezogen.

Digitized by Google

	I.	II.	III.	IV.
Siedep.	115—160°;	160—190°;	190—205°;	205—270°.

Wir glaubten, auf Schlippe's Untersuchungen hin, in der zweiten Portion noch nicht vollständig reine Crotonsäure und in der dritten, welche beim Erkalten krystallinisch erstarrte, Angelicasäure vor uns zu haben. Dem war indess nicht so, wie die weitere Untersuchung zeigte.

Um zunächst die Crotonsäure nach Schlippe zu erhalten, wurde die zweite Portion wiederholt fractionirt und der zwischen 164 und 170° übergehende Theil derselben, in der Erwartung, dass er Quartenylsäure, deren corr. Siedepunkt bei 171°,9 liegt, enthalten könnte, zunächst einmal analysirt, obwohl er noch sichtlich sich in ein nieder- und in ein höhersiedendes Product zerlegen liess.

0,1734 Grm. dieser Fraction gaben 0,3664 Grm. Kohlensäure, entspr. 0,099927 Grm. = 57,6 Proc. Kohlenstoff und 0,1503 Grm. Wasser, entspr. 0,016700 Grm. = 9,7 Poc. Wasserstoff.

Diese Zahlen, welche nahezu mit der Zusammensetzung der Baldriansäure übereinstimmen, resp. einer durch Buttersäure verunreinigten Säure, beweisen auf das Entschiedenste, dass eine Säure der Oelsäure-Reihe hier nicht vorliegt, wie die folgende Zusammenstellung zeigt:

	ber.	gef.	ber.	
C^5	= 58,8	57,6	55,8 =	C^4
H^{10}	= 9,8	9,7	7,0 =	H^6
O^2	= 31,4	—	37,2 =	O^2
	100,0		100,0.	

Nach fortgesetzter Rectification der zweiten Portion wurde die Fraction von 172—175°, bei welcher Temperatur der Hauptheil destillirte, besonders gesammelt und analysirt.

0,1299 Grm. gaben 0,2796 Grm. Kohlensäure, entspr. 0,076254 Grm. = 58,7 Proc. Kohlenstoff und 0,1173 Grm. Wasser, entspr. 0,013033 Grm. = 10,0 Proc. Wasserstoff.

Digitized by Google

	ber.	gef.
C^5	= 58,8	58,7
H^{10}	= 9,8	10,0
O^2	= 31,4	—
	100,0.	

Nach diesen Zahlen war das analysirte Product also fast ganz reine Baldriansäure, mit welcher es auch in seinen übrigen Eigenschaften übereinstimmte.

Es lag nun nahe zu vermuthen, dass in der ersten Portion (115—160°) noch niedere Glieder der Fettsäure-Reihe, namentlich Buttersäure, enthalten sein möchten. Die folgende Untersuchung ergab dies in der That, ausser Buttersäure konnte noch Essigsäure, nicht aber Propionsäure nachgewiesen werden.

Da durch fractionirte Destillation eine Reindarstellung der Essigsäure und Buttersäure bei der verhältnissmässig geringen Menge von Material nicht ermöglicht werden konnte, so wurde zu ihrer Trennung die Liebig'sche Methode der theilweisen Neutralisation *) angewendet. Zu dem Ende wurde ein Drittel des wohl gemischten Destillats von 115—130° genau mit Natriumcarbonat neutralisirt, die übrigen zwei Drittel dazu gefügt, die Lösung wiederholt durchgeschüttelt und möglichst weit abdestillirt. Der Rückstand wurde dann mit Natriumcarbonat genau neutralisirt, zur Trockne gebracht und mit absol. Alkohol in der Kälte ausgezogen. Da die so erhaltene Salzmenge nach der damit ausgeführten Natriumbestimmung (I) offenbar noch buttersaures Natrium enthielt, wurde dieselbe mit wenig absol. Alkohol übergossen und der sich nicht lösende Theil nochmals analysirt (II).

I. 0,1607 Grm. des bei 135° getrockneten Salzes gaben 0,0965 Grm. Natriumcarbonat, entspr. 0,041877 Grm. = 26,1 Proc. Natrium.

II. 0,1202 Grm. getrocknetes und vorsichtig geschmolzenes Salz — durch das Schmelzen hatte nur 0,0007 Grm. Verlust Statt — gaben 0,0753 Grm. Natriumcarbonat, entspr. 0,03278 Grm. = 27,2 Proc. Natrium.

*) Ann. der Chem. u. Pharm. LXXI. 356.

Digitized by Google

	ber.	gef. I.	gef. II.
$C^2H^3O^2$	= 72,0	—	—
Na	= 28,0	26,1	27,2
	100,0.		

Man sieht aus diesen Zahlen, dass das analysirte Salz II. auch noch nicht ganz reines Acetat war, sondern noch eine Kleinigkeit eines Salzes mit geringerem Natriumgehalt, nämlich buttersaures Salz, beigemengt enthielt.

Zu einer weiteren Reinigung fehlte es indessen an Material. Mit dem Reste desselben wurde die Ferrisalzreaction sowohl als die Reaction mit Alkohol und Schwefelsäure vorgenommen.

Die Menge der im Oel ursprünglich enthaltenen Essigsäure mag im Verhältniss zu den anderen Säuren keine kleine gewesen sein. Ein Theil derselben war aber nach dem Uebersättigen der zuerst gewonnenen Natriumsalzlösung mit Schwefelsäure und Ausziehen mit Aether offenbar in der wässerigen Lösung geblieben und diese war zu einer Zeit, da uns die Unrichtigkeit der Schlippe'schen Angaben noch nicht bekannt war, als für die Darstellung der Crotonsäure nicht weiter brauchbar weggegossen worden.

Die Gegenwart von Buttersäure wurde zunächst durch die beiden Elementaranalysen wahrscheinlich gemacht:

I. 0,1985 Grm. der zwischen 162 und 165° siedenden Fraction des Säure-Gemisches gaben 0,4107 Grm. Kohlensäure, entspr. 0,112009 Grm. = 56,4 Proc. Kohlenstoff und 0,1738 Grm. Wasser, entspr. 0,019311 Grm. = 9,7 Proc. Wasserstoff.

II. 0,1957 Grm. des zwischen 156 und 160° destillirenden Theils gaben 0,3996 Grm. Kohlensäure, entspr. 0,108982 Grm. = 55,7 Proc. Kohlenstoff und 0,1686 Grm. Wasser, entspr. 0,018733 Grm. = 9,6 Proc. Wasserstoff.

Digitized by Google

ber.	gef. II.	gef. I.	ber.
$C^4 = 54,5$	55,7	56,4	$58,8 = C^5$
$H^8 = 9,1$	9,6	9,7	$9,8 = H^{10}$
$O^2 = 36,4$	—	—	$31,4 = O^2$
100,0			100,0.

Diese Zahlen zeigen, dass das niedriger siedende Product hauptsächlich aus Buttersäure und nur wenig Valeriansäure bestand, das höher siedende dagegen nahezu gleichviel Buttersäure und Valeriansäure enthielt. Durch fractionirte Destillation wie auch nach der von Liebig angegebenen Methode*) konnte valeriansäurefreie Buttersäure nicht erhalten werden. Die Trennung gelang dagegen durch die Aetherification der von 150—170° siedenden Säure. Der nach wiederholter Destillation constant bei 119—121° siedende Theil des mit Hülfe von Chlorwasserstoff und Alkohol dargestellten Aethergemisches erwies sich bei der Analyse als fast ganz reiner Buttersäure-Aether, wie die folgenden Zahlen zeigen:

0,1888 Grm. gaben 0,4313 Grm. Kohlensäure, entspr. 0,117627 Grm. = 62,3 Proc. Kohlenstoff und 0,1805 Grm. Wasser, entspr. 0,020056 Grm. = 10,6 Proc. Wasserstoff.

	ber.	gef.
C^6	= 62,1	62,3
H^{12}	= 10,3	10,6
O^2	= 27,6	—
	100,0.	

Die in der dritten Portion (190—205°) enthaltene krystallisirte Säure, welche nahezu die ganze Menge derselben ausmacht, besitzt allerdings die Zusammensetzung der Angelicasäure, wie Schlippe aus einer Silberbestimmung des Silbersalzes ableitete, ist aber nicht mit derselben identisch. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser wird sie von anhängender ölförmiger Säure befreit. Sie bildet

1) Ann. der Chem. u. Pharm. LXXI. 355.

wasserhelle rhombische Tafeln und Säulen, welche bei 61° anfangen an den Kanten durchsichtig und flüssig zu werden, vollständig jedoch erst bei 64° zu einem klaren Oel schmelzen, das allmählich zwischen 60 und 58° wieder erstarrt. Sie siedet bei 201°,1 [corr.] und destillirt ohne Zersetzung. Der Geruch der reinen Säure ist angenehm gewürzhaft, ihr Geschmack sehr sauer.

Die gewonnene Menge reiner Säure betrug 12 Grm.

0,2177 Grm. der im Platinschiffchen geschmolzenen und über Schwefelsäure getrockneten Säure gaben 0,4794 Grm. Kohlensäure, entspr. 0,130746 Grm. = 60,1 Proc. Kohlenstoff und 0,1613 Grm. Wasser, entspr. 0,017922 Grm. = 8,2 Proc. Wasserstoff.

	ber.	gef.
C^5 =	60,0	60,1
H^8 =	8,0	8,2
O^2 =	32,0	—
	100,0.	

Dieser kommt also die Formel der Angelicasäure zu, von der sie sich durch einen höheren Schmelz- und Siedepunkt — die Angelicasäure schmilzt bei 45° und siedet bei 190° — unterscheidet. Wir bezeichnen dieselbe vorläufig mit dem Namen Tiglinsäure. Es ist möglich, dass sie mit der von Frankland und Duppa dargestellten sogen. „Methylcrotonsäure"*) identisch ist. Diese letztere schmilzt bei 62° (ihr Siedepunkt ist nicht bekannt), ihr Aether hat den gleichen Siedepunkt und ihr Silbersalz dieselben Eigenschaften.

Der Tiglinsäure-Aethyläther, $C^5H^7O^2.C^2H^5$, besitzt den corr. Siedepunkt 156°, denselben, welchen Frankland und Duppa vom Methylcrotonsäure-Aether angeben, und bei 21° das spec. Gewicht 0,926. Er ist wie dieser eine farblose, durchsichtige, im Wasser unlösliche Flüssigkeit. Sein Geruch ist eigenthümlich aromatisch, aber durchaus nicht unangenehm, wie Fr. und D. vom sogen. Methylcrotonsäure-

*) Ann. der Chem. u. Pharm. CXXXVI. 10.

Digitized by Google

Aether angeben, welcher „einen unerträglichen und sehr hartnäckigen Geruch nach abgewelkten Pilzen“ besitzen soll.

0,1885 Grm. des bei 153—155° [uncorr.] siedenden Haupttheils gaben 0,4510 Grm. Kohlensäure, entspr. 0,123000 Grm. = 65,3 Proc. Kohlenstoff und 0,1626 Grm. Wasser entspr. 0,018067 Grm. = 9,6 Proc. Wasserstoff.

	ber.	gef.
C7	= 65,6	65,3
H^{12}	= 9,4	9,6
O^2	= 25,0	—
	100,0.	

Tiglinsaures Baryum, $C^5H^7O^2.\acute{B}a + 5OH^2$. Scheidet sich aus der wässerigen Lösung, die durch Neutralisiren der Säure mit Baryumcarbonat erhalten wurde, beim Verdunsten über Schwefelsäure in einer aus kleinen Nadeln bestehenden dichten Krystallmasse allmählich aus. Es ist sehr leicht in Wasser löslich, aber durchaus nicht schwierig krystallisirbar, wie Fr. und D. von dem Baryumsalz der Methylcrotonsäure angeben. Ueber Schwefelsäure verlieren die Krystalle ihr Krystallwasser vollständig. Ob und wieviel das methylcrotonsaure Baryum Krystallwasser enthält, ist nicht bekannt: das von Fr. und D. im leeren Raume getrocknete Salz war wasserfrei.

0,2427 Grm. lufttrocknes Salz verloren über Schwefelsäure und schliesslich beim Erwärmen im Luftbad auf 100° 0,0856 Grm. = 35,3 Proc. Wasser.

0,1814 Grm. bei 100° getrocknetes Salz gaben 0,1060 Grm. Barynmsulfat, entspr. 0,073716 Grm. = 40,7 Proc. Baryum. Auf das wasserhaltige Salz bezogen, berechnet sich der gefundene Baryumgehalt zu 26,5 Proc.

	ber.	gef.
$C^5H^7O^2$	= 38,4	—
Ba	= 26,6	26,5
$5\,OH^2$	= 35,0	35,3
	100,0.	

Digitized by Google

Tiglinsaures Silber, $(C^5H^7O^2)^2\overset{\prime\prime}{Ag}$. Scheidet sich beim Vermischen einer Lösung des Baryumsalzes mit Silbernitrat als ein weisses krystallinisches Pulver aus, welches durch das Sonnenlicht nur wenig verändert wird und in Wasser fast unlöslich ist.

Die vierte Portion (205—270°) endlich des ursprünglichen Säuregemisches war sehr gering und konnte eben desswegen nicht genau untersucht werden: nach den beiden folgenden Analysen ist es wahrscheinlich, dass sie Capron- oder Oenanthylsäure oder Pyroterebinsäure und ausserdem höhere Glieder der Oelsäure-Reihe oder der nächst niederen isologen Reihe enthalten hat.

I. 0,2213 Grm. des zwischen 208 und 218° siedenden Theils gaben 0,5070 Grm. Kohlensäure, entspr. 0,138273 Grm. = 62,5 Proc. Kohlenstoff und 0,1858 Grm. Wasser, entspr. 0,020644 Grm. = 9,3 Proc. Wasserstoff.

II. 0,1938 Grm. des zwischen 245 und 255° siedenden Theils gaben 0,4838 Grm. Kohlensäure, entspr. 0,131945 Grm. = 68,1 Proc. Kohlenstoff und 0,1664 Grm. Wasser, entspr. 0,018489 Grm. = 9,5 Proc. Wasserstoff.

I.

	ber.		ber.		ber.	gef.
C^6	= 62,1	C^7	= 64,6	C^6	= 63,2	62,5
H^{12}	= 10,3	H^{14}	= 10,8	H^{10}	= 8,8	9,3
O^2	= 27,6	O^2	= 24,6	O^2	= 28,0	—
	100,0		100,0		100,0.	

II.

	ber.		ber.		ber.	gef.
C^8	= 67,6	C^9	= 69,2	C^8	= 68,6	68,1
H^{14}	= 9,9	H^{16}	= 10,3	H^{12}	= 8,6	9,5
O^2	= 22,5	O^2	= 20,5	O^2	= 22,8	—
	100,0		100,0		100,0.	

Wie aus dem Mitgetheilten also hervorgeht, enthalten die flüchtigen Säuren des Crotonöls weder eine Säure von der Formel $C^4H^6O^2$, noch ist die feste krystallisirte Säure Angelicasäure. Die Angaben von Schlippe über diese flüchtigen

Digitized by Google

Säuren sind also völlig irrige. Schlippe gründete seine Annahme einer Säure von der Zusammensetzung $C^4H^6O^2$, der „Crotonsäure“ auf die Analyse eines Silbersalzes, in welchem er im Mittel 24,5 Proc. Kohlenstoff, 2,7 Proc. Wasserstoff und 56,0 Proc. Silber fand, und auf die Zersetzung eines amorphen Barytsalzes durch schmelzendes Kalihydrat, wobei Essigsäure erhalten wurde; eine Hauptstütze für die Richtigkeit der angegebenen Formel seiner Crotonsäure fand er ferner darin, „dass neben ihr noch Angelicasäure gefunden wurde.“

Was zunächst das analysirte Silbersalz anbelangt, so ist dasselbe nichts als ein Gemisch von essigsaurem, buttersaurem und valeriansaurem Silber gewesen, wie aus dem Vorhermitgetheilten und aus der Vergleichung der durch die Analyse gefundenen Zahlen mit denen hervorgeht, welche für jene Salze gefordert werden. Es verlangen nemlich

	essigsaures Silber:	buttersaures Silber:	valeriansaures Silber:	Schlippe fand (im Mittel)
Kohlenstoff:	14,4	24,6	28,7	24,5
Wasserstoff:	1,8	3,6	4,3	2,7
Silber:	64,7	55,4	51,7	56,0

Was ferner die Thatsache anlangt, dass nach dem Schmelzen des betr. Barytsalzes mit Kalihydrat Essigsäure gefunden wurde, so erklärt sich dieselbe leicht daraus, dass in dem angewandten amorphen Barytsalz *) schon Essigsäure enthalten war, und was schliesslich die Hauptstütze für die Existenz der „Crotonsäure“ betrifft, als welche die Anwesenheit der Angelicasäure dienen soll, so ist dieselbe durch unseren Nachweis, dass die Tiglinsäure mit der Angelicasäure nur metamer, nicht identisch ist, gleichfalls hinfällig geworden.

Der Irrthum Schlippe's erklärt sich zum Theil wohl aus der geringen Menge Material, mit dem er seine Versuche ausgeführt hat; unerklärlich bleibt indessen immer, wie er die Existenz der „Crotonsäure“ behaupten konnte, nachdem er

*) Ein Gemisch von Essigsäure, Buttersäure und Baldriansäure, mit Baryumcarbonat neutralisirt, kann, wie wir uns überzeugt haben, über Schwefelsäure zu einer ganz amorphen Masse eintrocknen.

Digitized by Google

mit der nemlichen sauren Lösung Salze erhalten hatte, welche auf 1 Mgt. Metall ein Mal 5,7 Mgte. Kohlenstoff,*) ein anderes Mal 10,7 Mgte. und ein drittes Mal 9,6 Mgte. desselben ergaben.

Nach dieser Erkenntniss ist es selbstverständlich, dass der Name „Crotonsäure“ für eine Säure von der Zusammensetzung $C^4H^6O^2$ als unpassend aufgegeben werden muss, wie der Eine von uns bereits an einem andern Orte**) ausgeführt hat.

Jena, Anfang März 1870.

Vacciniin, ein krystallisirbarer Stoff aus den Blättern der Preisselbeere (Vaccinium Vitis Idaea, L.);

dargestellt von E. Claassen, Apotheker in Cleveland, O., Vereinigte Staaten Nordamerikas.***)

Schon im Jahre 1865, einige Jahre vor meiner Uebersiedelung nach Nordamerika, stellte ich diesen krystallisirten Stoff aus der obengenannten Pflanze dar. Dieser in Europa sehr verbreitete kleine Strauch wächst im nördlichen Theile der Vereinigten Staaten fast nur auf den höhern Bergen der Neuenglandstaaten.

Das Vacciniin wird auf folgende Weise dargestellt: Man kocht die frische Pflanze mit Wasser unter Zusatz von etwas Aetzkalk aus, fällt das Decoct mit Bleizuckerlösung, filtrirt, behandelt die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoffgas, bis das überschüssig zugesetzte Blei entfernt ist, filtrirt nochmals, verdampft die Flüssigkeit bis zur Syrupsconsistenz und lässt sie dann einige Tage lang an einem kühlen Orte stehen. Der in eine Art krystallinischer Gelee übergegangene Syrup wird auf ein Tuch gegeben, um die Mutterlauge von den Krystallen ablaufen zu lassen. Durch starkes Auspressen werden Letztere beinahe farblos erhalten und können durch Auflösen in heissem Wasser, Behandeln mit Thierkohle und Kry-

*) C = 6.

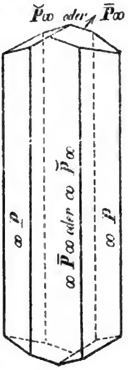
**) Zeitschrift für Chemie. N. F. Bd. VI. p. 28. Auch Archiv der Pharm. 1870. Bd. 142. S. 196.

***) Man vergl. d. Archiv Novbrheft 1870.

Digitized by Google

stallisiren leicht völlig gereinigt werden. Die Ausbeute beträgt ungefähr 1%.

Das Vacciniin bildet lange, nadelförmige, seidenglänzende, farb- und geruchlose, etwas bitter schmeckende Krystalle. Gewöhnlich sind viele derselben büschelförmig vereinigt; sie sind dann sehr lang und dünn und lassen kaum irgend welche Flächen selbst bei 100facher Vergrösserung unterscheiden. Zuweilen aber, besonders wenn aus alkoholischer Lösung angeschossen, sieht man sie schon bei weit geringerer Vergrösserung in Gestalt von 4- oder aber besonders von 6seitigen (wahrscheinlich) rhombischen Prismen. Sind sie rhombisch, so würde die Form der 6seitigen Prismen, wie nebenstehende Figur zeigt, nach Naumanns krystallograph. System sein = $\infty P . \infty \bar{P}\infty . \breve{P}\infty$ oder $\infty P . \infty \breve{P}\infty . \bar{P}\infty$, also ein 4seitiges Prisma, an dem 2 gegenüberliegende Kanten abgestumpft und dessen Enden durch 2 auf die nicht abgestumpften Kanten aufgesetzten Flächen zugeschärft sind. Es ist kaum löslich in Aether, ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser und Alkohol, sehr leicht löslich aber in kochendem Wasser, und zwar so sehr, dass eine heiss gesättigte Lösung beim Erkalten eine feste Masse bildet. Beim Erhitzen im Glasrohre schmilzt es zu einer klaren Flüssigkeit, welche bei stärkerer Hitze verkohlt und im kältern Theile des Rohres eine brenzlich riechende Flüssigkeit ansetzt. Weder Bleiessig noch Tannin bewirken in der Lösung einen Niederschlag. Es reagirt neutral auf Lackmuspapier und enthält keinen Stickstoff, da sich beim Schmelzen mit Kalihydrat kein Ammoniak bildet. Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff werden daher wohl die Grundstoffe sein, aus denen das Vacciniin zusammengesetzt ist. — Alle seine oben angegebenen Eigenschaften beweisen, glaube ich, zur Genüge, dass es ein dem Arbutin ähnlicher Stoff ist und, wie dieses, zu den sogenannten „Bitterstoffen" gehört.



Digitized by Google

II. Toxikologie.

Ueber Brodvergiftung;

von Dr. Herm. Eulenberg und Dr. Herm. Vohl zu Cöln.*)

Die Anwendung der Metallsalze bei der Panification geschieht schon seit undenklichen Zeiten. Dieser Missbrauch wurde von Frankreich aus nach Belgien, Holland und England eingeführt. Die hierzu gebräuchlichen Metallsalze sind: schwefelsaure Thonerde, resp. das Doppelsalz derselben, der Alaun, das schwefelsaure Kupferoxyd und schwefelsaure Zinkoxyd.

Da der sogenannte Salzburger Vitriol häufig als Kupfervitriol in den Handel kommt und derselbe nicht reines schwefels. Kupferoxyd, sondern ein Gemisch von schwefelsaurem Kupferoxyd mit schwefelsaurem Zinkoxyd in wechselnden Verhältnissen darstellt, so hat man in manchen Brodsorten neben dem Kupfersalz auch noch das Zinksalz gefunden.**)

Nicht selten werden Alaun, Kupfer- und Zinksalz zusammen oder Alaun mit Zinksalz angewendet. Der Zusatz eines dieser Salze zum Teig oder Mehl bietet dem Bäcker folgende Vortheile dar:

1) können dadurch schlechte Mehlsorten, welche sogar einen mulstrigen Geruch und Geschmack haben, zu gutem Brode verarbeitet werden;

---

*) Besonderer Abdruck aus Dingler's polytechnischem Journal, Bd. CXCVII. S. 530, zweites Septemberheft 1870; von d. Hrn. Verfassern eingesendet. *H. L.*

**) Es existirt bekanntlich noch ein anderer Salzburger Vitriol, welcher aus einem Gemisch von schwefelsaurem Eisenoxydul mit schwefelsaurem Kupferoxyd besteht, jedoch für den in Rede stehenden Zweck nicht zu gebrauchen ist.

Digitized by Google

2) wird dadurch die Verarbeitung des Teiges bedeutend erleichtert und die Panification tritt eher ein;

3) wird die Krume und Kruste schöner;

4) wird dem Bäcker dadurch ein grösserer Wasserzusatz und folglich auch eine bedeutendere Gewichtsvermehrung des Brodes ermöglicht;

5) bleibt das Brod längere Zeit frisch.

Alle diese Vortheile, welche ein solcher Zusatz bedingt, verführen die Bäcker zu diesem sehr verwerflichen Betrug.

Der Alaun hat sich vorzugsweise in England Bahn gebrochen, während der Kupfervitriol mehr in Frankreich, Holland und Belgien in Aufnahme kam. Der Gebrauch des Kupfervitrioles führt das Unangenehme mit sich, dass er zuweilen dem Brode eine grünlich-blaue und bisweilen auch eine grauschwärzliche Farbe mittheilt. Ein zu grosser Zusatz bedingt die grünlich-blaue Farbe, wohingegen das Brod sich schwärzt, wenn bei Anwendung von schlechtem Mehl während der Gährung sich Spuren von Schwefelwasserstoff entwickeln, welche alsdann die Bildung von Schwefelkupfer veranlassen.

Es ist schon vorgekommen, dass gewissenlose Bäcker zunächst in der Weise verfälschten, dass sie das Weizenmehl mit Mehl von Brassica-Arten, von sogenannten Oelkuchen vermischten und alsdann die gute Beschaffenheit des Brodes durch einen Zusatz von Kupfervitriol zu erzielen gedachten, dadurch aber ein im Inneren dunkelbraun, zuweilen kastanienbraun gefärbtes Brod erhielten. Die Ursache dieser Farbe ist erklärlich, wenn man bedenkt, dass das Mehl der Brassica-Samen sehr schwefelreiche Verbindungen (Sinapin) enthält, welche bei Gegenwart von Wasser Allylverbindungen bilden. Dieselben unterliegen während der Gährung einer Zersetzung, so dass sich ihr Schwefel mit dem Kupfer zu Schwefelkupfer verbindet, wodurch das Brod braun gefärbt wird.

Alle diese Nachtheile, welche der Kupfervitriol mit sich führen kann, mussten die Bäcker zu grosser Vorsicht anhalten. Dieselben treten bei der Anwendung des Salzburger

Digitized by Google

Vitrioles in geringerem Grade auf, weil derselbe schwefelsaures Zink enthält, wodurch die Farbe des Brodes eine geringere Veränderung erleidet, weil das möglicher Weise sich bildende Schwefelzink von weisser Farbe ist.

Aus dieser Ursache wurde der Kupfervitriol von vielen Bäckern durch Zinkvitriol ersetzt. Besonders wird in Belgien und Holland dem Weissbrod Zinkvitriol, bisweilen auch gleichzeitig Alaun zugesetzt. Ein mit diesen Substanzen versetztes Brod bietet äusserlich alle Eigenschaften eines guten Brodes dar; selbst im Geschmack unterscheidet es sich nicht wesentlich von anderem unverfälschtem Brode. Dagegen kann der fortgesetzte Genuss desselben Uebelkeit und Erbrechen erregen, wodurch schliesslich ein so bedeutender Widerwillen gegen ein solches Brod entsteht, dass man schon instinctlich vom Genusse desselben abgehalten wird.

Wie viel Zinkvitriol in einem Weissbrod enthalten sein kann, geht aus nachfolgender Analyse hervor. Es wurden drei verschiedene Brodsorten aus der Umgegend von Mastricht der chemischen Untersuchung unterworfen.

Die qualitative Analyse ergab neben den stets vorkommenden unorganischen Aschenbestandtheilen des Brodes Zinkoxyd, Thonerde und Schwefelsäure. Der Aschengehalt betrug im Inneren bei der ersten Probe 2,01660, bei der zweiten 5,3662 und bei der dritten 4,6990 Proc.

In dieser Asche war enthalten:

bei I.	bei II.	bei III.	
0,0350	0,0311	0,0309	Zinkoxyd,
0,0222	0,0613	0,0593	Thonerde.

Gutes Weissbrod enthält durchschnittlich 1,07 — 1,50 Prc. Asche. Man müsste desshalb schon aus dem Aschengehalt der drei Proben, welcher den normalen Aschengehalt bedeutend übersteigt, Verdacht auf fremdartige Beimischungen schöpfen, welche hier auch in einem Gehalte an Zinkoxyd und Thonerde bestanden.

Da nach Kuhlmann's Erfahrung die grösste Menge von zugesetztem Kupfervitriol nur $^1/_{4000}$ betragen kann und

Digitized by Google

jeder grössere Zusatz das Brod wässerig und grossäugig macht, so ist aus obiger Analyse ersichtlich, dass der Zinkgehalt eines Brodes verhältnissmässig den Kupfergehalt bedeutend übersteigen kann. Nothwendigerweise müssen desshalb auch die Gesundheitsstörungen durch den Genuss eines mit Zinkvitriol versetzten Brodes einen höheren Grad erreichen, als durch den Genuss eines kupfervitriolhaltigen Brodes. Letzteres wird niemals ein Krankheitsbild hervorzurufen vermögen, in welchem die Symptome der Metallvergiftung so bestimmt ausgesprochen sind, wie bei der Vergiftung durch Zinkvitriol. Das Kupfer verbindet sich nemlich mit dem Kleber und den stickstoffhaltigen Bestandtheilen des Brodes und bildet gleichsam ein Kupfer-Albuminat, wesshalb namentlich die Wirkung des Kupfervitrioles als Brechmittel unter diesen Verhältnissen nicht immer auftreten kann, ganz abgesehen von den viel kleineren Mengen des Metallsalzes, welche hier nur zur Anwendung und Einwirkung kommen können. Wie das Quecksilber als Quecksilber-Albuminat seine charakteristische Wirkung bedeutend einbüsst, so ist diess in weit höherem Grade beim Kupfer-Albuminat der Fall. Dasselbe wird vom Organismus aufgenommen und scheidet sich schliesslich durch die Excrete aus, und zwar theils in der Form von Kupferchlorid, theils als Schwefelkupfer.

Trotzdem ist es aber nicht zu läugnen, dass der langdauernde Genuss eines dem Organismus heterogenen Metalles im Brode schliesslich Gesundheitsstörungen hervorrufen muss. Mag man über die Frage: ob Kupfer Gift sei oder nicht, denken wie man will: Kupfer ist ein Metall, welches nicht zur Constitution des thierischen Körpers gehört und dem Organismus gegenüber stets als etwas Fremdartiges resp. Feindseliges auftritt. Das Auffinden des Kupfers in verschiedenen normalen thierischen Flüssigkeiten war nur dann möglich, wenn bei der Analyse kupferne Geräthschaften (Lampen etc.) gebraucht wurden. Niemals kann das Kupfer als ein integrirender Theil des Thierorganismus angesehen werden. Ganz zweifellos sind die organisch-sauren Kupfersalze zu den Giften zu zählen.

Digitized by Google

Was den Zusatz von Alaun betrifft, so wird der beständige Genuss von mit diesem Salze versetztem Brode sicher mehr oder weniger Verdauungsstörungen der verschiedensten Art zur Folge haben. Immer bleibt es ein höchst strafbarer Betrug, wenn man dem Brode Substanzen einverleibt, welche nicht zur Ernährung und Erhaltung des Körpers dienen.

Der Nachweis des Zinkoxydes im Brode ist mit einiger Schwierigkeit verbunden, weil das Zinkoxyd in Gegenwart von Kochsalz bei der hohen Temperatur welche bei der Verbrennung stattfindet, sich als Chlorzink verflüchtigen kann. Es müssen schon erhebliche Mengen von Zinkoxyd im Brode vorhanden sein, wenn man durch blosses Einäschern in der Muffel einen Zinkgehalt in der Asche behält. In den vorliegenden Fällen war allerdings die Menge so gross, dass die Asche beim Erhitzen eine schön citronengelbe Farbe hatte, welche beim Erkalten wieder verschwand.

Um den Zinkgehalt mit Sicherheit qualitativ und quantitativ nachzuweisen, ist es nothwendig dass man das fragliche Brod in einer Retorte mit chemisch reiner concentrirter Schwefelsäure übergiesst. Man setzt von letzterer so viel zu, als das Brod aufzusaugen vermag. Man erhitzt alsdann im Sandbade so lange, bis die Masse schwarz verkohlt und fast trocken geworden ist. Die mit schwefliger Säure und Salzsäure geschwängerten Wasserdämpfe muss man in einen gut ziehenden Kamin leiten.

Die erkaltete Masse wird mit destillirtem Wasser ausgezogen und der Auszug in einer Porzellanschale im Wasserbade zur Trockne gebracht. Den Rückstand spült man alsdann mit Wasser in einen Platintiegel und verdampft durch Erwärmen auf der Lampe sowohl das Wasser wie auch die überflüssige Schwefelsäure unter einem Rauchfange. Der jetzige Rückstand wird in Wasser unter Beihülfe einiger Tropfen Salzsäure aufgelöst, alsdann mit essigsaurem Natron im Ueberschuss versetzt und mit Schwefelwasserstoff behandelt. Das Zink fällt als Schwefelzink mit wenig Eisen verunreinigt nieder und kann aus diesem Niederschlag durch Lösen in Salzsäure oder Salpetersäure, sowie Fällen letzterer

Digitized by Google

Lösung in der Hitze mit kohlensaurem Natron rein erhalten werden. Das Filtrat des Schwefelwasserstoff-Niederschlages enthält die Thonerde, welche vom Alaun herrührt und wie bekannt bestimmt wird.

Kupfer kann schon durch blosses Einäschern des Brodes in der zurückbleibenden Asche nach dem Ausziehen mit Salpeter-Salzsäure in der sauren Lösung durch die betreffenden Reagentien nachgewiesen werden. Vermuthet man einen Kupfergehalt im Brode, so kann man vorläufig eine Probe davon mit einer Lösung von Ferrocyankalium behandeln, wodurch man alsdann häufig schon die bekannte Reaction auf Kupfer erhält, indem sich dabei rothes Ferrocyankupfer bildet.

Man vergleiche H. Wackenroder's Abhandlung über das Vorhandensein kleiner Mengen von Kupfer im menschlichen Körper und über den natürl. Kupfergehalt der Nahrungsmittel im Archiv der Pharmacie 1853, Bd. 75, S. 140 und 257 und Bd. 76, S. 1.

Ferner Kuhlmann's Bemerkungen über die Benutzung des schwefelsaur. Kupferoxyds, Zinkvitriols und Alauns beim Brotbacken. (Annalen der Physik und Chemie von Poggendorff, Bd. 21, Stück 3, S. 447, 1831.). Auch Magnesia alba, Kreide, Pfeifenthon, Gyps und kohlens. Alkalien werden dem Brode zugemischt.

H. L.

Digitized by Google

III. Technologie.

Zur Talg-Industrie.

Von Dr. H. Vohl in Cöln.

Mit einer Abbildung. *)

Die thierischen Fette finden ausser der Benutzung als Nahrungsmittel auch in der Technik eine vielfache und ausgedehnte Verwendung. Die Seifen- und Lichterfabrication, sowie die Darstellung von Schmiermaterialien und Kosmetik erfordern grosse Quantitäten thierischer Fette, bei deren Gewinnung, je nachdem sie eine Verwendung finden sollen, mehr oder minder grosse Sorgfalt verwendet wird. Auf welche Weise aber auch immer die Gewinnung d. h. das Auslassen des rohen Fettes stattfindet, es werden sich stets mehr oder minder unangenehm riechende Gase und Dämpfe entwickeln, welche für die Umgegend höchst belästigend werden und ausserdem die Gesundheit des Arbeiters schädigen können. Aus diesem Grunde erheischt das Talgschmelzen in sanitätspolizeilicher Hinsicht die grösste Beachtung und eine strenge Ueberwachung von Seiten der betreffenden Behörde.

Im Königreich Preussen sind desshalb die Talgschmelzereien einer Concession bedürftig, ebenso gehören in Frankreich dieselben zu denjenigen gewerblichen Anlagen, welche der ersten Classe concessionsbedürftiger Anlagen zugezählt sind. Es werden dadurch die Unternehmer angehalten, diejenigen Einrichtungen und Vorkehrungen zu treffen, welche die Umgebung und den Arbeiter vor diesen Unzuträglichkeiten möglichst schützen.

Nichtsdestoweniger geben die Talgschmelzereien stets zu wohlbegründeten Klagen Veranlassung, weil es den mit der

*) Als besonderer Abdruck aus Dingler's polytechnischem Journal, Bd. CXCVIII. S. 29, erstes Octoberheft 1870, vom Hr. Verf. erhalten. *H. L.*

Digitized by Google

Ueberwachung betrauten Beamten meistentheils an den Kenntnissen mangelt, die sie allein befähigen können, ein richtiges Urtheil bezüglich der Zweckmässigkeit der inneren Einrichtungen zu fällen, welche die besprochenen Uebelstände beseitigen sollen.

Es bleibt demnach die innere Einrichtung dem Ermessen und dem guten Willen resp. der Willkür des Unternehmers vollständig überlassen, welcher theils aus Unkenntniss, theils aus schlecht angebrachter Sparsamkeit die Anlage nach der primitivsten Form und nach seinem Gutdünken ausführt.

Ist eine derartig mangelhaft eingerichtete Anlage einmal im Betrieb, so ist die nothwendige Abänderung der Apparate etc. mit grossen Unannehmlichkeiten und Störungen und mit nicht unerheblichen Geldopfern verknüpft.

Auch können durch derartige Anlagen die benachbarten Gebäude und Grundstücke gänzlich entwerthet und zu vielen Benutzungen unbrauchbar gemacht werden.

Es erhellt daraus, dass die Sanitäts-Medicinalpolizei bei der Errichtung und dem Betriebe von Talgschmelzereien mit grosser Vorsicht und Strenge verfahren muss.

Bezüglich des Auslassens der animalischen Fette aus den Fettgeweben ist zu bemerken, dass bis jetzt hauptsächlich zwei verschiedene Methoden in Anwendung kommen:

1) das sogenannte Griebenverfahren (procédé des cretons) und

2) das Ausschmelzen auf Säure.

Das erstere Verfahren, wobei die Grieben verwendet werden, welche man zur Fütterung von Hunden und Schweinen sowie zum Düngen benutzt, sollte nie in Städten oder in unmittelbarer Nähe bewohnter Gebäude geduldet werden, weil selbst bei der grössten Vorsicht und den besten Einrichtungen die Verbreitung eines pestilenzialischen Gestankes nicht zu vermeiden ist. Ausserdem ist zu bemerken, dass kleinere Talgschmelzereien, welche das Griebenverfahren anwenden und in der Woche nur einmal oder höchstens zweimal schmelzen, bei weitem belästigender für die Nachbarschaft sind, als solche, die täglich schmelzen

Digitized by Google

und wo also ein Aufspeichern des rohen Fettes nicht stattfindet.

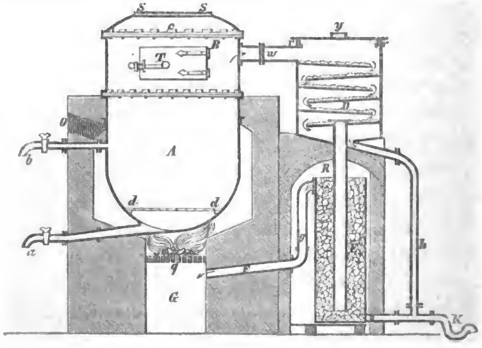
Wird der Rohstoff, wie man ihn aus den Schlächtereien erhält, mehre Tage aufbewahrt, so gehen das ihm anhaftende Blut, Muskelgewebe etc. in Fäulniss über und diese geben alsdann beim Schmelzen zu furchtbar stinkenden Exhalationen Veranlassung.

In den Sommermonaten ist dieser Uebelstand am grössten. Auch reichen die besten Vorkehrungen (Verbrennen der Gase) zu seiner Beseitigung nicht aus, da das Einbringen des Rohstoffes in den Kessel und das Ablassen des ausgeschmolzenen Talges einen unerträglichen Gestank verursachen, den man nicht auffangen oder auf praktische Weise zur Verbrennung bringen kann.

Das zweite Verfahren, das Schmelzen auf Säure, ist nicht mit den grossen Uebelständen des Griebenschmelzens behaftet.

Nichtsdestoweniger ist auch in diesem Falle bei der Anlage und dem Betriebe auf die Beseitigung der sich entwickelnden stinkenden Exhalationen die grösste Sorgfalt zu verwenden und ist das Verbrennen der sich beim Auslassen des Talges entbindenden Gase und Dämpfe unerlässlich.

Ein Apparat, welcher der Beseitigung dieser stinkenden Aushauchungen möglichst vollständig Rechnung trägt, ist in der beistehenden Figur dargestellt.



Digitized by Google

A gusseiserner verbleiter Kessel, welcher mit einem Siebboden d,d versehen ist.

Der Hahn a dient zum Ablassen der mit thierischen Stoffen geschwängerten sauren Flüssigkeit; der Hahn b dient zum Ablassen des Talges.

Vermittelst der Feuerung bei q findet die Erwärmung statt.

B gusseiserner cylindrischer Aufsatz, welcher mit einer hermetisch schliessenden Thür T versehen ist, die zum Eintragen des Talges dient. Der kuppelartige Deckel dieses Aufsatzes ist bei S,S mit einer Glimmerplatte geschlossen.

Die Thür T ist mit einer Schluke versehen, welche ebenfalls mit einem Glimmerplättchen geschlossen ist.

Durch die Glimmerplatte bei S,S und die Schluke der Thür T kann man den Vorgang im Inneren des Kessels beobachten, ohne dass man die Thür zu öffnen braucht.

Bei Nacht wird über der Glimmerplatte S,S eine künstliche Beleuchtung angebracht.

Der Glimmer ist dem Glase wegen seiner grösseren Dauerhaftigkeit und Sicherheit vorzuziehen.

Die während dem Schmelzen in A sich entwickelnden Gase und Dämpfe treten durch die Röhre w nach dem Condensationskasten D. Derselbe ist mit dem Deckel y geschlossen, welcher bei r,r einen Sandverschluss hat. Im Inneren des Kastens befinden sich schiefliegende Bühnen, welche mit zerfallenem Kalk bestreut sind.

Dieser Condensationskasten besteht aus Holz, welches mit Theer oder Asphalt getränkt ist.

Die in diesem Apparat allenfalls angesammelten Flüssigkeiten fliessen durch die Röhre h ab.

Die nicht condensirten Gase und Dämpfe gelangen nun durch die Röhre R nach dem verbleiten Condensator E, welcher mit Kohks gefüllt ist, die man mit Schwefelsäure getränkt hat.

Die Röhre Z führt die sich ansammelnde Flüssigkeit nach K, wo sie zum Abfluss gelangt.

Digitized by Google

Die nicht condensirbaren Gase etc. werden durch die Röhre g nach dem Canale F geleitet, welcher unter dem Rost der Feuerung q in den Aschenfall G mündet, wo alsdann die Gase zur Verbrennung gelangen.

G ist mit einer eisernen Thür verschlossen, wodurch ein kräftiger Luftzug hergestellt wird, der alle Gase etc. aus dem Apparate saugt und dieselben zur Verbrennung bringt.

O ist der Fuchs, welcher zum Kamin führt und den Abzug der Feuergase bewirkt.

Cöln, im Juli 1870.

Fabrikation von künstlichen Zähnen.

Eine Fabrik in Kentish Town (London) liefert wöchentlich 40,000 Stück künstlicher Zähne. Die Masse besteht aus Porzellan, welches aus Feldspath, Kaolin und Kieselerde hergestellt wird; die Herstellung ist wegen der möglichst naturgetreuen Nachahmung sehr complicirt. Wenn diese Zähne gut polirt sind, was durch 40 Frauen geschieht, so vermag sie nur ein Kenner von echten zu unterscheiden. (*Wieck's illustrirte Gewerbezeitung. Nr. 24. 1870.*).

R.

Digitized by Google

B. Monatsbericht.

I. Anorganische Chemie, Mineralogie und Geologie.

Darstellung von Stickgas nach Berthelot.

In eine grosse Flasche werden Kupferdrehspäne und soviel Ammoniak gebracht, dass erstere davon bedeckt werden. Das Ganze wird verschlossen und 1 bis 2 Tage stehen gelassen. Der Sauerstoff der in der Flasche enthaltenen Luft wird nun unter Bildung von Kupferoxydammoniak absorbirt und reines Stickgas bleibt zurück, welches durch Wasser verdrängt und mit Schwefelsäure gewaschen wird. (*Bull. soc. chim. 13.*).

Reines Stickgas

wird nach Karl Knapp am leichtesten in einem starken Strom erhalten durch Kochen einer Lösung äquivalenter Mengen von salpetrigs. Kali (85 Gewichtstheilen) und Salmiak (53,5 Gewichtstheilen). *Hbg.*

Gewinnung von Ammoniakgas aus dem Gaswasser mit Hülfe eines Luftstromes.

Nach einem Patente von Braby und Baggs wird zur Ammoniakgewinnung aus Gaswasser dasselbe mit Aetzkalk versetzt, in einem Kessel auf eine Temperatur zwischen 40 bis 100° C. erhitzt und sodann durch ein im Boden des Kessels mündendes Rohr atmosphärische Luft hindurchgetrieben, welche sich durch einen siebförmigen Boden weiter vertheilt. Die mit Ammoniak und wenig Wasserdampf beladene Luft entweicht aus dem obern Theile des Kessels in kalt gehaltene, mit Wasser, Salzsäure oder Schwefelsäure gefüllte Vorlagen.

Digitized by Google

In Deptford, wo dieses Verfahren zur Ausführung kam, geht die mit Ammoniak beladene Luft zunächst durch einen mit Kalkmilch beschickten Kalkreiniger, in welchem ein Rührapparat die Kalkmilch in steter Bewegung hält, und sodann durch ein gekühltes Schlangenrohr in die aus 3 Gefässen bestehende Vorlage. Zwei dieser Gefässe enthalten zu $^1/_3$ ihres Inhaltes kaltes Wasser, das letzte wird am Besten mit einer concentrirten Lösung von Eisenchlorid gefüllt, die unter Fällung von Eisenoxyd, welches im ausgeglühten Zustande als Anstrichfarbe dient, in eine Lösung von Salmiak verwandelt wird. (*Chemical News. — Wieck's deutsche illustrirte Gewerbe-Zeitung Nr. 26. 1870.*). *R.*

Bromhaltige Salzsäure.

Wittstein fand in einer rohen Salzsäure, welche nicht nur eine tief goldgelbe Färbung zeigte, sondern wo auch die überstehende Luftschicht bräunlichgelb war, freies Brom. (*Vierteljahresschrift, Heft IV, pag. 590.*). *C. Schulze.*

Schwefellager in Californien.

Am Clear-Lake in Californien haben sich grosse Schwefellager gefunden, theils in reinen Krystallen, theils zu 50 Procent mit erdigen Substanzen gemischt. *Wp.*

Klingende Kohle.

Indem Sidot Kohlenstäbchen verschiedener Holzarten in einem Strome von CS^2 etwa eine Stunde lang der Rothgluth aussetzte, wurde der CS^2 zersetzt: der Kohlenstoff lagert sich an die Holzkohle, der Schwefel wird abgeschieden, — aber die Kohle wird in ihren physikalischen Eigenschaften wesentlich verändert. Vor Allem ist sie ausgezeichnet durch ihr Klingen, das dem derjenigen Substanzen ähnlich ist, welche wie Stahl, Silber, Aluminium u. s. w. als die klangreichsten bekannt sind. Hängt man ein solches Kohlenstäbchen an einen Faden und schlägt dasselbe an, so giebt es einen metallischen Klang. Diese Kohle besitzt einen allerdings nur ober-

Digitized by Google

flächlichen Metallglanz und grössere Dichtigkeit wie gewöhnliche Holzkohle. Sie absorbirt nicht mehr in merklichem Grade Gase. Derselbe Effekt wurde auch mit Holzgeist und überhaupt mit Kohlenwasserstoffen erhalten. (*Der Naturforscher. — Polytechnisches Notizblatt. 1870. Nr. 12.*). *R.*

Gyps und schwefelsaures Kali.

Die Beobachtung, dass die wässrige Lösung verschiedener, namentlich alkalischer Salze die Eigenschaft besitzt mit ungebranntem Gyps zu gestehen, wie Wasser mit gebranntem, ist schon alt. Ebenso die Beobachtung, dass diese Salzlösungen das Festwerden des gebrannten Gypses sehr beschleunigen. Für das schwefelsaure Kali hat seiner Zeit schon Emmet diese Eigenschaft nachgewiesen. Neuerdings hat Schott im chemisch-technologischen Laboratorium zu Braunschweig nähere Untersuchungen darüber angestellt.

Reibt man krystallis. schwefelsauren Kalk (Marienglas) zu gleichen Theilen mit neutralem schwefelsauren Kali zusammen und rührt das Gemenge mit Wasser zu einem Brei an, so erstarrt die Masse und zwar rascher als Gyps bei gewöhnlicher Behandlung. Marienglaspulver erstarrt aber auch mit weit weniger als gleichem Aequivalent, sogar noch mit $^1/_{10}$ Aequivalent schwefelsauren Kali, obwohl langsamer. Ungleich beschleunigend wirkt das schwefelsaure Kali auf angemachten gebrannten Gyps. Gleiche Aequivalente zusammengerieben erstarren mit weit weniger als dem gleichen Gewicht Wasser augenblicklich, so dass die Mischung nicht ausgegossen werden kann. Bei 1 Gewth. von jedem Salz und 2 Gewth. Wasser erhält man eben giessbare Mischungen, welche nach dem Erstarren mit Krusten von schwefelsaurem Kali überzogen sind. Gebrannter Gyps mit kalt gesättigter Lösung von schwefelsaurem Kali angerührt erstarrt augenblicklich und ist nicht ausgiessbar, wenn die Lösung weniger als etwa das doppelte Gewicht des Gypses beträgt; etwas langsamer, aber immer noch rascher als mit Wasser, erstarrt der Gyps mit 3, 4, 5, selbst mit 6 Gewth. Wasser. Die so erhaltenen Gypsgüsse krümmen sich beim Trocknen, klingen mit 2 bis 4 Thln. Wasser, aber nicht mehr mit 4 bis 6 Thln. Wasser, wo sie lockerer sind. — Gebrannter Gyps mit kochend gesättigter Lösung des schwefelsauren Kalis angerührt, erstarrt so plötzlich, dass man kaum im Stande ist, die

Digitized by Google

Mischung zu bewerkstelligen, welche beim Umkehren des Gefässes mitten im Fliessen gesteht.

Man kann nicht sagen, dass solche Gypsgüsse wesentlich härter sind, als gewöhnliche mit Gyps allein. Es würde der Fall sein, wenn man nicht genöthigt wäre, wegen des raschen Erstarrens mehr Wasser zuzusetzen, wodurch der Guss natürlich lockerer und weicher ausfällt.

Die Gypsgüsse mit zerriebenem Marienglas, sowie die mit gebranntem Gyps und Lösung von schwefelsaurem Kali besitzen nicht das kalte, kreidige Ansehen des gewöhnlichen Gypses, sondern ein viel ansprechenderes: sie erscheinen perlmutterartig und atlasglänzend. Es schien demnach die schon von Gmelin ausgesprochene Vermuthung richtig, dass das Kali- und Kalksalz zu einer neuen Verbindung zusammentreten seien. Schott fand dies auch bestätigt. Nach seinen Analysen ist das atlasglänzende Salz eine Verbindung von schwefelsaurem Kalk und schwefelsaurem Kali mit Wasser, zusammengesetzt nach der Formel $KO,SO^3 + CaO,SO^3 + HO$, welche verlangt

Kalk	17,05 %
Kali	28,75 „
Schwefelsäure	48,72 „
Wasser	5,48 „
	100,00

Kohlensaures Kali verhält sich im Endresultat gerade so wie schwefelsaures Kali, nur dass jenes sich erst mit dem Gyps zu schwefelsaurem Kali umsetzt. — In Uebereinstimmung mit den Angaben von Emmet dagegen verhielt sich schwefelsaures Natron gegen Gyps indifferent und konnte damit kein entsprechendes Doppelsalz dargestellt werden. — Die Angaben, nach welchen der Weinstein sich verhalten soll wie schwefelsaures Kali scheinen auf Täuschung zu beruhen. Gegen ungebrannten Gyps ist keinerlei Wirkung bemerkbar, er erstarrt nicht damit. Eine Lösung von doppelt weinsaurem Kali mit fein zerriebenem Marienglas versetzt, giebt lediglich Krystalle des unveränderten Kalisalzes. Dagegen ist die Fähigkeit des Weinsteins, den gebrannten Gyps rascher erstarren zu machen, unleugbar. Mit kochend gesättigter Weinsteinlösung erfolgt die Erstarrung augenblicklich, so dass das Ausgiessen ziemliche Behendigkeit erfordert. Es begreift sich dies aus der geringen Löslichkeit des Weinsteins in der Kälte, wodurch eine rasche Krystallisation der Masse eingeleitet wird, zur Genüge. Die Gypsgüsse mit Weinstein

Digitized by Google

haben kein anderes Ansehn als gewöhnliche; sie sind nichts als ein Gemenge von Weinstein- und Gypskrystallen. (*Deutsche Industrie-Zeitung. Nr. 25. 1870.*). *R.*

Das Natronaluminat

wird jetzt vielfach bei der Fabrication von Milchglas (Halbporzellan), aus welchem man die Glocken für Gasflammen herstellt, verwendet. Bisher benutzte man zu diesem Zwecke häufig Kryolith, welcher jedoch die Glashäfen stark angreift und desshalb mehr und mehr durch Natronaluminat verdrängt zu werden scheint. Bei der Bildung des Glassatzes werden $1\,^3/_4$ Ctnr. Kryolith und $^1/_{10}$ Ctnr. calcinirte Soda durch 1 Ctrn. Natronaluminat ersetzt. Das Aluminat, wie es von den Fabriken geliefert wird, welche Soda aus Kryolith bereiten, ist völlig frei von Eisen, was bei dem Kryolith selbst nie der Fall ist. Ueberdies findet das Natronaluminat in den Färbereien und Druckereien, zur Anfertigung weisser und schwerer Seifen, bei der Fabrication von Farbelacken u. s. w. Verwendung und dürfte sich noch zu vielen andern Zwecken brauchbar erweisen. (*Deutsche Industrie-Zeitung. Nr. 26. 1870.*). *R.*

Manganeisen.

In einigen englischen und amerikanischen Bessemerhütten wird statt des deutschen Spiegeleisens ein in England producirtes Eisen, sog. Ferromanganese, angewendet. Eine von Math. Darmstadt untersuchte Probe dieses Eisens ergab folgende Zusammensetzung:

Eisen	73,47
Mangan	21,06
Kohlenstoff	4,80
Calcium	0,17
Phosphor	0,11

ausserdem kleine, 0,1 % nicht erreichende Mengen Kobalt, Zink, Kupfer, Blei, Titan, Magnesium, Aluminium, Arsen, Antimon, Zinn, Silicium und geringe Spuren von Schwefel. (*Deutsche Industrie-Zeitung. Nr. 25. 1870.*). *R.*

Digitized by Google

Verfahren zur Bestimmung des Kohlenstoffs in Roheisen, Stabeisen und Stahl, von Boussingault.

Das pulverisirte Roheisen wird mit der 15fachen Menge Quecksilberchlorid gemengt und dieses Gemenge rasch mit soviel Wasser versetzt, dass ein dünner Brei entsteht, den man eine halbe Stunde lang im Achatmörser zusammenreibt. (Braucht man die Beimengung einer kleinen Menge SiO^2 nicht zu fürchten, so kann man dieses Reiben auch in einem Glasmörser vornehmen). Der Brei wird mit Wasser verdünnt, in ein Becherglas aus böhmischen Glase gegossen und 1 Stunde lang bei einer Temp. von 80 bis 100°C. digerirt; dann bringt man das Ganze auf ein Filter und wäscht es mit heissem Wasser aus. Das nun entstandene, im Luftbade vollständig ausgetrocknete Hg^2Cl wird in ein Platinschiffchen gebracht und in ein Glasrohr eingeschoben, durch welches man einen Strom von trockenem Wasserstoffgas hindurchleitet. In diesem Gasstrome erhitzt man nun das Schiffchen nach und nach bis zum Rothglühen; das entstandene Hg^2Cl verflüchtigt sich, ohne eine Zersetzung zu erleiden; wenigstens reducirt sich nur eine sehr geringe Quecksilbermenge.

Man könnte die Verflüchtigung des Hg^2Cl auch ebensogut im Stickgase ausführen; allein es ist, abgesehen von der Schwierigkeit, einen constanten Strom dieses Gases zu unterhalten, dabei auch stets die Gegenwart von Sauerstoffgas zu fürchten. In dieser Hinsicht ist das Wasserstoffgas zuverlässiger, namentlich bei Anwendung einer Einrichtung, die darin besteht, das getrocknete Wasserstoffgas durch eine Colonne von Platinschwamm treten zu lassen, bevor es in das Rohr mit dem Schiffchen gelangt. Der Platinschwamm hält das vorhandene Arsen und den im Gase etwa enthaltenen Sauerstoff vollständig zurück.

Mit der vorschreitenden Verflüchtigung des Hg^2Cl tritt der Kohlenstoff immer deutlicher hervor. Man lässt das Schiffchen in der Wasserstoffatmosphäre erkalten und wägt dann mit den üblichen Vorsichtsmaassregeln. Die zurückgebliebene schön schwarz gefärbte Kohle ist sehr voluminös; sie entzündet sich und brennt wie Zündschwamm, wenn man das Schiffchen nur einigermaassen erhitzt. Im Allgemeinen verhält sich die aus weissem Roheisen, aus Stabeisen und Stahl erhaltene Kohle in dieser Weise, während der von grauem Roheisen herrührende Graphit nur unter Vermittelung von reinem Sauerstoffgas verbrennt. Die Kohle hinterlässt nach ihrer Verbrennung eine Asche. Bevor man

Digitized by Google

diesen Rückstand wägt, erhitzt man ihn in einem Wasserstoffstrom zum Rothglühen.

1 Grm. weisses grossblättriges Roheisen (Spiegelflossen) von Ria, Depart. Ost-Pyrenäen, gab 0,042 Grm. Kohlenstoff (roh). Nach Verbrennung desselben hinterblieb ein krystallinischer Rückstand vom Ansehen der Kieselerde. Das Gewicht desselben, nach dem Ausglühen unter Wasserstoffgas betrug 0,005 Grm. Demnach betrug die Menge des gebunden gewesenen Kohlenstoffs 0,042 — 0,005 = 0,037 Grm. (Bei einem 2. Versuche gaben 3 Grm. Roheisen 0,108 Grm. Kohlenstoff).

1 Grm. Stabeisen, aus dem Cementirofen genommen, gab 0,0090 Grm. C; der graue SiO^2haltige Rückstand nach der Verbrennung = 0,0015 Grm., also die Menge des Kohlenstoffs = 0,0075 Grm.

Die aus Roheisen, aus Stahl und selbst aus den besten Sorten Stabeisen erhaltene Kohle lässt nach dem Verbrennen stets eine geringe Menge Asche zurück. Die Kieselsäure dieser Asche rührt von Siliciumeisen her (abgesehn von etwa dem Eisen anhängend gewesener Schlacke), repräsentirt aber nicht die ganze vorhandene Menge des letzteren, indem das mit dem Eisen verbundene Silicium, obschon es zunächst durch das Quecksilberchlorid in $SiCl^2$ umgewandelt wird, durch Einwirkung des Wassers in SiO^2 übergeht, von welcher der lösliche Antheil mit dem Waschwasser weggeführt wird, während der unlösliche Antheil beim Hg^2Cl bleibt. Dieser letztere ist es nun, den man im Verbrennungsrückstande der bei der Analyse erhaltenen Kohle findet.

In der Asche von der Verbrennung der aus phosphorhaltigem Roheisen erhaltenen Kohle findet man auch nicht den ganzen Phosphorgehalt wieder, ebensowenig wie sich in der Asche der beim Auflösen von Wolframstahl erhaltenen Kohle die ganze dem Wolframgehalte entsprechenden Menge von Wolframsäure nachweisen lässt.

Die mit dem Quecksilberchlorid zu behandelnden metallischen Substanzen müssen in feines Pulver verwandelt werden. Bei weissem Roheisen hat dies keine Schwierigkeit; bei grauem Roheisen und bei Stahl dagegen, vorzüglich aber bei Stabeisen, muss man zur Säge, zur Feile greifen, was offenbar ein Uebelstand ist.

Herr Damour, welcher die hier mitgetheilten Untersuchungen mit lebhaftem Interesse verfolgte, fand, dass das Eisen sich in Chlorür verwandeln lasse, ohne es vorher zu

Digitized by Google

zerkleinern. Er stellte einen kleinen 1,06 Grm. wiegenden Stahlcylinder in eine aus Platindraht gefertigte Spirale, und hing dieselbe in ein Glas, welches eine wässrige Lösung von Quecksilberchlorid enthielt. Das Ganze stellte er in einen Trockenschrank. Zwei Tage darauf war der Stahlcylinder verschwunden. Das entstandene Quecksilberchlorür wurde auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen, getrocknet und auf den Schiffchen von Platin unter Wasserstoffgas geglüht. Es blieben 0,012 Grm. Kohle zurück, die verbrannt 0,003 Grm. SiO^2 liess, folglich betrug der reine Kohlenstoff 0,009 Grm. Jedenfalls braucht man die mechanische Zertheilung des Eisens nicht zu weit zu treiben. Major Caron übersandte Boussingault weichen Stahl von einem Gewehrlaufe zur C-bestimmung. Der Stahl wurde auf der Drehbank in Späne verwandelt. 1 Grm. dess. wurde im Achatmörser mit 15 Grm. Quecksilberchlorid und d. nöthigen Menge Wasser zusammengerieben; schon nach $^1/_2$ Stunde war das Metall völlig in Chlorür verwandelt und hinterliess, unter H-gas geglüht, 0,0055 Grm. rohe Kohle, welche verbrannt 0,0010 Grm. SiO^2 zurückliess. Also waren 0,0045 Grm. Kohlenstoff zugegen. Dies ist ein sehr kohlenstoffarmer Stahl, von manchem Stabeisen kaum verschieden. In dieser Weise fand Boussingault mehrmals im schwedischen Stabeisen erster Qualität 2 Tausendstel Kohlenstoff.

Die von Boussingault mitgetheilten Resultate gestatten das Vorschreiten des Stahlungsprocesses in den Cementiröfen schrittweise zu verfolgen; man ersieht daraus die successiven Veränderungen, welche der Blasenstahl sowohl beim Gerben, als beim Umschmelzen im Tiegel, so wie der erhaltene Giessstahl beim Ausrecken und Härten erleidet.

Von dem Ingenieur Brèche zu Medellin in Antioquia (Südamerika) erhielt Boussingault eine Probe Roheisen, welches in einem Holzkohlenhohofen aus oxydulischen Erzen erblasen war. Es ist ein weisses kleinblättriges Roheisen von 7,45 spec. Gew. und wird zum Gusse von Stempeln zum Pochen des in den Syeniten und Grünsteinporphyren der Prov. Antioquia so häufig vorkommenden goldführenden Quarzes angewendet, zu welchem Zwecke es in Folge seiner bedeutenden Härte, welche derjenigen der stark manganhaltigen Roheisensorten gleichkommt, vorzüglich geeignet ist. Dieser bedeutende Härtegrad wurde einem Gehalte von Nickel zugeschrieben und beim Auflösen des Roheisens von Medellin erhält man auch wirklich eine schön grün gefärbte Lösung; Boussingault erkannte jedoch bald, dass diese Färbung

Digitized by Google

nicht von Nickel, sondern von Chrom herrührt. 100 Theile dieses Roheisens enthielten:

1,95	Th.	Chrom,
4,40	„	chemisch gebundenen Kohlenstoff; keinen Graphit;
0,75	„	Silicium,
0,07	„	Phosphor; kein Arsen; Spuren von Schwefel,
0,01	„	Stickstoff,
0,84	„	Mangan; Spuren von Vanadin und
92,50	„	Eisen.
100,52	Th.	

(*Comptes rendus, 1868, daraus in Dinglers polytechn. Journ. u. im Berggeist, Zeitung f. Berg-Hüttenwesen und Industrie. Nr. 69. 28. Aug. 1868.*). *H. L.*

Nickelmünze.

W. Flight in London fand vor einigen Jahren die Zusammensetzung einer bactrischen Münze aus dem 2. Jahrhundert v. Chr. fast gleich der der jetzigen belgischen 5- und 10 Centimesstücke. Diese Angabe wird durch Untersuchungen in neuester Zeit bestätigt. Es zeigte nemlich die fragliche Münze nach einer Mittheilung in der Londoner numismatischen Gesellschaft folgende Zusammensetzung:

Kupfer	77,58
Nickel	20,04
Kobalt	0,54
Eisen	1,05
Zinn	0,04
Silber	Spur
Schwefel	0,09.

Die belgischen 5- und 10 Centimesstücken sollen gesetzlich 75 Proc. Kupfer und 25 Proc. Nickel enthalten. Später erhielt Flight noch zwei andere bactrische Münzen von ähnlicher Zusammensetzung, aber ohne Silbergehalt. (*Deutsche Industrie-Zeitung. Nr. 24. 1870.*). *R.*

Digitized by Google

II. Organische Chemie.

Einwirkung der wasserfreien Schwefelsäure auf Zweifach-Chlorkohlenstoff.

Löst man nach Schützenberger trockene Schwefelsäure in überschüssigem Kohlenchlorid auf, so entwickelt sich ein Geruch nach Phosgengas; erwärmt man die Lösung im Wasserbade, so entwickelt sich Phosgengas, und eine rauchende Flüssigkeit bleibt in der Retorte zurück; bis 75° erhitzt destillirt Kohlenhyperchlorid, bei 130° die ganze Flüssigkeit über, wodurch eine farbloses, an der Luft rauchendes Liquidum erhalten wird, welches aus S^2O^5Cl zusammengesetzt ist und durch HO sogleich in HCl und SO^3 zersetzt wird. Vermischt man das Gemisch von trockener SO^3 und CCl^2 mit Benzin, erwärmt auf 100°, und behandelt das Reactionsproduct mit Wasser, so bilden sich HCl, Sulfobenzin, phenylschweflige Säure und etwas Benzoësäure. (*Compt. rend. LXIX. 352 aus denselb. im Jahrb. für Pharmacie. Bd. XXXIV. Hft. 3. pag. 158.*). *C. Schulze.*

Ueber das Aussalzen der Seife.

Bei der Fabrication von Kernseife auf indirectem Wege, durch Zersetzung der Kaliseife mittelst Kochsalz, nimmt man bekanntlich an, dass bei einer hinlänglichen Menge des letzteren das Kali wenigstens grossentheils, unter Bildung einer äquivalentenM enge Chlorkalium, durch Natron ersetzt werde. Man schreibt aber die Geschmeidigkeit einer auf diesem Wege fabricirten Seife der Beimengung einer gewissen Menge Kaliseife zu (v. z. B. Wagner, chemische Technologie).

A. C. Oudemans jun. hat untersucht, wie viel Kali bei der üblichen Fabricationsmethode durch Natron ersetzt wird, da hierüber Angaben nicht vorliegen.

In seinem Wohnorte Delft wird in der renommirten Seifensiederei der Firma Bousquet et Co. eine Kernseife fabricirt, welche bei einer vorzüglichen Güte eine angenehme

Geschmeidigkeit hat. Zur Bereitung dieser Seife werden 1100 Kilogrm. Fett mit der erforderlichen Menge Kalilauge verseift, dann 450 Liter einer 25procentigen Kochsalzlösung zugefügt und durchgearbeitet. Nach der Trennung der Seife von der kalihaltigen Salzlösung wird letztere abgelassen und die Seife in der erforderlichen Menge Wasser gelöst. Aus dieser Lösung wird durch Eingiessen von 450 Liter der 25procentigen Kochsalzlösung die Seife zum zweiten Male abgeschieden und nach tüchtigem Rühren erkalten gelassen. Im Ganzen wird also genug Kochsalz zugefügt, um die Kaliseife in die entsprechende Natronverbindung umzusetzen. 1100 Kilogrm. Stearin würden 217 Kilogrm. NaCl bedürfen. 900 Liter der 25procentigen Kochsalzlösung (spec. Gew. 1,19) enthalten aber 268 Kilogrm. Kochsalz.

Von dieser zweimal ausgesalzenen Seife wurde nun ein Stück vorsichtig verkohlt und die rückständige Masse mit Wasser erschöpft. Die Lösung wurde in zwei gleiche Theile getheilt, und in dem einen Theile das Chlor nach Uebersättigen mit Salpetersäure durch Titriren mit Silberlösung bestimmt. Es wurde angenommen, dass dieses Chlor von gleichen Mengen Chlorkalium und Chlornatrium herrühre, die beim Aussalzen mechanisch eingeschlossen werden.

Der zweite Theil der von der verkohlten Seife herrührenden Lösung wurde mit Salzsäure neutralisirt und das Kali als Kaliumplatinchlorid gewogen, nachdem vorher die Gesammtmasse der Chloralkalien bestimmt worden war. Hieraus liess sich nun leicht das Chlornatrium berechnen und aus den Mengen der Chloralkalimetalle beider Lösungen das Verhältniss des Kalis zum Natron in der Seife ermitteln.

Das Verhältniss des Kalis zum Natron war wie 46,3 p. C. zu 53,7 p. C.; bei dem Aussalzen wurde also nur etwa die Hälfte des Kalis durch Natron ersetzt.

Das zur Untersuchung verwendete Stück Seife war nicht gewogen worden. Die Annahme, dass der Chlorgehalt der Asche von gleichen Mengen NaCl und KCl herrühre, wurde nicht weiter controlirt. (*Journ. f. pr. Ch. 1869. I. Bd. S. 51—54.*) *B. E.*

Alkannin, Alkannawurzel-Extract, ein ausserordentlich empfindliches Reagens auf Alkalien, insbesondere auf Ammoniak, nach Böttger.

Mit einer Lösung desselben in absolutem Alkohol (eine Tinctur von Alkannawurzelrinde dürfte dieselbe Stelle ver-

Digitized by Google

treten. E.) imprägnirt man Streifen von schwedischem Filtrirpapier, die man nach dem Trocknen in wohlverkorkten Gläsern aufbewahrt. Beim Gebrauch benetzt man einen solchen Papierstreifen zuvor schwach mit destillirtem Wasser. Die geringste Spur freien Ammoniaks bläut den rothgefärbten Papierstreifen. Selbstverständlich lassen sich mit dieser Lösung imprägnirte und dann mit einer sehr verdünnten Lösung von kohlensaurem Natron blau gefärbte Papierstreifen auch zur Nachweisung der geringsten Spuren freie Säuren mit Vortheil verwenden.

Diese Papiere können unbegrenzt lange, ohne sich im mindesten zu verändern, aufbewahrt werden. (*Aus d. Jahresb. d. physikal. Vereins im Journ. f. pr. Ch. 1869. II. Bd. S. 46 —47.*). *B. E.*

Indulin

ist ein neues Farbematerial zum Ersatz des in der Küpe aufgefärbten Indigo, besonders für Wolle, welches Rud. Knosp in Stuttgart nach der Musterzeitung neuerdings in den Handel gebracht hat. Die Farbe, welche das Indulin giebt, ist etwas lebhafter als diejenige, welche man mit Hilfe der warmen Küpe auf Wolle zu erzeugen im Stande ist. Dieselbe ist fast ganz so echt als Indigo, und die Leichtigkeit, mit welcher der Farbstoff sich auffärben lässt, sichert demselben eine Anwendung zum Ersatz des so schwierig zu färbenden Küpenblaus. Das Indulin löst sich leicht in Wasser und giebt mit demselben eine hübsche röthlichblaue Lösung, welche man direct zum Färben benutzen kann. Das Färben der Wolle geschieht einfach in einer Holzkufe oder in einem Zinnkessel unter Zusatz von etwas Schwefelsäure und erfolgt ziemlich leicht, nur muss für die dunklern Schatten eine etwas concentrirtere Lösung in Anwendung gebracht werden, welche aber dann immer wieder durch Zusatz von neuem Farbstoff ergänzt werden kann, sodass man dabei nicht überflüssig an Farbstoff verliert. Knosp hat auch Versuche angestellt, auf hellem Küpenblau auf Wolle jenen kupferrothen Schein hervorzubringen, welcher nur mit Aufwand von vielem Indigo in der Küpe erzeugt werden kann. Man kann auf Wolle, die in der Küpe hell grundirt ist, durch Ueberfärben mit dem Indulin leicht jenen kupferrothen Schein erzielen und so ganz bedeutend an Indigo sparen. (*Deutsche Industrie-Zeitung. Nr. 26. 1870.*). *R.*

Digitized by Google

Die Reinigung von rohem Anthracen

gelingt nach einer Mittheilung von V. Wartha in Ofen am besten auf folgende Weise. In einer geräumigen Retorte wird Anthracen vorsichtig bis zum beginnenden Sieden erhitzt, und die Retorte mit einer grossen tubulirten Glasglocke oder einem ähnlichen irdenen Gefäss, dessen Bodenöffnung mit einem feinen Drahtgitter geschlossen ist, in Verbindung gesetzt. Nun bläst man mittels eines starken Blasebalgs einen kräftigen Luftstrom in die Retorte und treibt auf diese Weise das Anthracen in ganz erstaunlich kurzer Zeit rein und trocken ab. Es verdichtet sich als schwachgelbliche, schneeartige Masse. Dieselbe Menge Anthracen, zu deren Reinigung durch Umkrystallisiren oder Sublimiren auf gewöhnliche Weise einige Tage erforderlich sind, erhält man nach dem eben mitgetheilten Verfahren in eben so viel Stunden und zwar in einer Form, in der es besonders leicht Oxydationsmitteln zugänglich ist. Auch Anthrachinon, aus rohem Anthracen dargestellt, kann man auf diese Weise als hellgelbes, den Schwefelblumen ähnliches Pulver erhalten. (*Deutsche Industrie-Zeitung. Nr. 25. 1870.*). *R.*

Alkaloïde in Pflanzen aus der Familie der Boragineen.

An die Angabe von Diedulin, dass das Extract von Cynoglossum officin. L. nach Art des amerikanischen Pfeilgiftes Curare wirke, anknüpfend, hat Prof. Buchheim in Giessen versucht, ob nicht andere Pflanzen aus der Familie der Boragineen ähnliche Wirkung zeigten, und zu diesem Zwecke durch aufeinanderfolgendes Ausziehen mit Wasser, Weingeist und absolutem Alkohol Auszüge aus Anchusa officinal. L., Lycopsis arvensis L., Symphytum offic. L., Pulmonaria offic. L., Lithospermum arvense L., Myosotis palustris L., Myosotis stricta L. u. Echium vulgare L. gefertigt. In Wasser gelöst, liessen sich in diesen Auszügen mit Tannin, Phosphormolybdänsäure u. Phosphorwolframsäure, ebenso wie im Extr. Cynoglossi, Spuren eines Alkaloïdes nachweisen. Doch bedingt die Mehrzahl dieser Extracte bei Fröschen ausser Schmerzen keine weiteren Erscheinungen; nur bei dem Extract von Anchusa officinalis und Echium vulgare zeigten sich schwache Erscheinungen der

Digitized by Google

Curarevergiftung. Die Versuche zur Isolirung der betreffenden Basen mit Tannin, oder Phosphormolybdänsäure aus Cynoglossum und Echium (frisches Kraut) führten nicht zu den gewünschten Resultaten; dagegen ergab eine Modification des Stas'schen Verfahrens das Alkaloïd noch nicht in ganz reinem Zustande, nemlich als amorphe, bräunliche, hygroscopische, in Wasser und Weingeist in allen Verhältnissen lösche Substanz von alkalischer Reaction, die von Tannin, Phosphormolybdänsäure und Quecksilberchlorid gefällt wird. Aether löst es nur in sehr geringer Menge; verdünnte SO^3 zersetzt das Alkaloïd unter Bildung einer schwarzen, in HO, Weingeist, verdünnten Säuren und Alkalien unlöslichen Masse. Auch bei wochenlangem Stehenlassen unter der Luftpumpe über Schwefelsäure gelingt es nicht, das Alkaloïd als trockene Masse zu erhalten. Auf Frösche wirkt das Cynoglossin erst zu 0,1 Grm. lähmend, während schon $^1/_{100}$ Milligrm., oder bei schwächeren Sorten $^1/_{12}$ Milligrm. Curare dieselbe lähmende Wirkung hat. Das Echiin, welches in seinen physikalischen und chemischen Verhalten bisher nicht vom Cynoglossin unterschieden werden konnte, wirkt nicht lähmend, sonden erzeugt zu 0,1 Grm. heftige Streckkrämpfe und eine gewisse Gespanntheit der Muskeln, die noch Tage lang anhält. 25 Milligrm. Echiin bedingen nur eine geringe Unregelmässigkeit des Athmens und Muskelsteifigkeit von 24 Stunden Dauer. (*Buchheim & Loos, über die pharmacologische Gruppe des Curarins, Giessen 1870; aus deren Jahrb. für Pharmacie. Bd. XXXIV. Heft 3. pag. 161.*). *C. Sch.*

Cytisin, das Alkaloïd des Genus Cytisus.

Aug. Husemann stellte dasselbe dar, indem er die grob zerstossenen Samen 48 Stunden hindurch mit kaltem, mit etwas SO^3 versetzten Wasser macerirte, die wässrige Flüssigkeit durch Coliren und Abpressen trennte und die Extraction mit kaltem angesäuerten HO noch einige Male wiederholte; dann die Auszüge mit Kalk beinahe neutralisirte, nach dem Absetzen colirte und durch Ausfällen mit Bleiessig reinigte. Das fast farblose Filtrat vom Bleiniederschlage befreite er vom überschüssigen Blei durch SO^3, neutralisirte hierauf vollständig mit Soda und brachte die Flüssigkeit durch Eindampfen auf ein verhältnissmässig kleines Volumen. Nun versetzte er

Digitized by Google

mit Tanninlösung so lange, als noch ein Niederschlag erfolgte, jedoch mit der Vorsicht, dass während der Fällung durch allmähligen Zusatz von Sodalösung die Reaction stets neutral oder schwach alkalisch blieb. Den entstandenen weissen flockigen Niederschlag wusch er rasch etwas aus, presste dann ab und rieb ihn mit Wasser zu einem dünnen Brei an. Da das gerbsaure Cytisin nicht allzuschwer löslich ist, so behandelte er das noch viel Cytisin enthaltende, aber durch Einwirkung der Luft auf das gerbsaure Alkali sehr dunkel gefärbte Filtrat nochmals auf dieselbe Weise.

Die vereinigten Niederschläge mischte er mit einem erheblichen Ueberschuss von mit Wasser zu Brei angerührter Bleiglätte und erhitzte im Wasserbade unter beständigem Umrühren und fortwährendem Ersetzen des verdunsteten Wassers so lange, bis alle Gerbsäure an Blei gebunden war. Jetzt trocknete er und kochte den gepulverten Rückstand wiederholt mit 85 % Weingeist aus, wo alles Cytisin in Lösung ging. Die vereinigten weingeistigen Auszüge concentrirte er durch Abdestilliren des Spiritus bis zur Syrupsdicke. Da das salpetersaure Salz das allein gut krystallisirende Salz ist, versetzte er den Rückstand mit Salpetersäure bis zur stark sauren Reaction und mit dem 6—8fachen Volum. Weingeist und erhitzte zum Kochen, wo dann in der Ruhe eine reichliche Krystallisation eintrat.

Zur Isolirung aus dem salpetersauren Salze schmolz er dasselbe mit Aetzkali, wo sich das Cytisin ölartig abschied und beim Erkalten mechanisch trennen liess. Durch Umkrystallisiren aus Weingeist liess es sich reinigen.

Das reine Cytisin bildet eine weisse, strahlig krystallinische Masse, die an der Luft trocken bleibt; von bitterlichem zugleich schwach kaustischen Geschmacke. Es lässt sich mit Vorsicht sublimiren und so in äusserst dünnen und biegsamen, oft $^1/_2$ Zoll langen Nadeln und Blättchen erhalten. Der Schmelzpunkt liegt bei 152°. In Wasser ist es in jedem Verhältniss löslich und beinahe ebenso leicht in Weingeist. Es fällt nicht nur die Erden und alle Oxyde der schweren Metalle, besonders Thonerde, die Oxyde des Silbers, Cu, Pb, Zn, Bi, Co, Fe, Ni, Cd aus ihren Salzlösungen, sondern macht auch schon in der Kälte das H^3N aus seinen Verbindungen frei.

Nach den Analysen des chlorwasserstoffsauren Cytisin-Platinchlorids ist die Formel $C^{20}H^{27}NO$. Es enthält 3 At. Stickstoff und ist zweisäurig.

Digitized by Google

Die Verbindungen des Cytisins mit SO^3, PO^5, Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure, Oxalsäure und Weinsäure sind sämmtlich zerfliesslich und nicht oder schwer krystallisirbar. (*Jahrbuch der Pharmac. Bd. XXXI. Hft. 4. 1869.*).

C. Sch.

Entzündlichkeit des durch Verwendung von Holz entstandenen Holzmehls.

In Folge eines in Friedeck (österr. Schlesien) vorgekommenen Unfalles, bei welchem fünf Arbeiter lebensgefährlich verletzt wurden, macht der Bauführer Ziwotsky auf die grosse Entzündlichkeit des durch die Vermoderung von Holz entstandenen Holzmehls aufmerksam. Ueber eine Kerzenflamme gestreut, zeigt dieses Holzmehl ein helles Aufblitzen, und, mittels einer Papierrolle durch die Kerzenflamme geblasen, eine noch hellere und intensivere Flamme als Kolophonium unter gleichen Umständen; dabei überzieht sich der Kerzendocht mit einer Harzkruste, so dass das Brennen der Kerze erschwert wird. Da dieses Holzmehl sich also im schwebenden, fein zertheilten Zustande in Berührung mit einer Flamme leicht entzündet, so dürfen Arbeiten mit demselben nicht bei Licht vorgenommen werden, auch muss dabei das Anzünden von Streichhölzchen unterbleiben. Die Gluth einer Cigarre reicht indess nicht hin, die Entzündung zu bewirken. (*Zeitschr. des österr. Ingenieur-Vereins. — Polytechnisches Centralblatt. 1870. S. 720.*).

R.

Digitized by Google

C. Literatur und Kritik.

Berichtigungen, die Wasser-Analysen des Herrn W. L. Richter, Verwalter der Armen-Apotheke zu Cöln betreffend; von Dr. H. Vohl.

In einer Brochüre, betitelt „Die künstliche Wasserleitung in Cöln. — Ihr Wesen, ihr Wirken und ihr Segen." (Druck und Verlag von J. J. Bock; Cöln, Glockengasse Nr. 23) werden eine Menge Wasseranalysen mitgetheilt, welche sowohl vom Rheinwasser wie auch vom Wasser städtischer Brunnen gemacht wurden. In erster Linie stehen die Analysen des Herrn M. Freitag, Professor an der Königl. landwirthschaftlichen Academie zu Poppelsdorf. Dieselben sind vortrefflich ausgeführt und verdienen vollständig das ihnen geschenkte Zutrauen.

Sie sind in jeder Hinsicht zweckentsprechend und liefern ein klares Bild bezüglich der in den verschiedenen Wässern enthaltenen fremdartigen Bestandtheile, welche einen nachtheiligen oder störenden Einfluss bei der Benutzung derselben ausüben können. Gleich darauf folgend wird eine Reihe von Analysen aufgeführt, welche von Herrn Wilh. Leop. Richter, Verwalter der Armen-Apotheke zu Cöln von Rhein- und verschiedenem Brunnenwasser gemacht wurden, welche aber auf den ersten Blick erkennen lassen, dass sie unmöglich richtig und demnach nicht zuverlässig und maassgebend sein können. — Seite 18 der angezogenen Schrift, heisst es wörtlich:

7) Brunnen auf dem Holzmarkt (Cöln) (dient zum Speisen eines Dampfkessels).

„Das fragliche Wasser ist klar und farblos, beim Ausgiessen perlt es nur wenig, beim Stehen an der Luft (?!) nimmt es eine entschieden-alkalische Reaction an; sein spec. Gewicht bei 22°C. ist 1,0042. Nach dem Verdunsten hinterlässt es einen gelb gefärbten Rückstand, der bei 100°C. getrocknet in 10,000 Theilen 34,08 beträgt und aus der Luft Feuchtigkeit anzieht. Jener Rückstand enthält:

1) Schwefelsaures Kali	17,82
2) Schwefelsaures Natron	2,50
3) Chlornatrium	3,53
4) Kohlensaures Kali	1,94
5) Kohlensauren Kalk	2,34
6) Schwefelsauren Kalk (?)	0,62
7) Kohlensaure Magnesia	0,82
8) Chlorcalcium (?!)	0,45
9) Eisen, Mangan, Kieselsäure, Talk (?!) u. s. w. (?)	1,08
	31,10.
Organische und ammoniakalische (?) Verbindungen durch Rothglühhitze zerstörbar	2,98 (?)
Summa	34,08.

Ausserdem fanden sich geringe Mengen von salpetersauren Salzen darin.

Sehr viele zum Speisen von Dampfkesseln benutzte Brunnen (?) (Soll wohl heissen Brunnenwässer) enthalten obige Bestandtheile in beträchtlichen Mengen, wodurch die Bildung des Kesselsteins befördert wird. (?)"

Schon bei einem flüchtigen Ueberblick erkennt man sofort, dass diese Angaben eine Summe von Unrichtigkeiten in sich vereinen, welche die Aufstellung der Analyse total werthlos machen.

Zuförderst muss es sehr befremden, dass Richter die Alkalinität dieses Wassers dem Einfluss der atmosphärischen Luft zuschreibt.

Man versteht nicht, wie Richter zu einer solchen vollständig irrigen Annahme kömmt. Es ist diese um so räthselhafter, da er doch in der Analyse kohlensaures Kali als Bestandtheil des Wassers aufführt und bekanntlich sowohl das neutrale wie auch das saure kohlensaure Kali stets alkalisch reagirt.

Es ist unzweifelhaft anzunehmen, dass, wenn die Angabe Richters, dass das Wasser kohlensaures Kali enthalte, überhaupt richtig ist, woran ich jedoch nicht zweifeln will, das Wasser schon von Hause aus alkalisch reagiren musste. Höchst wahrscheinlich hat Herr Richter anfangs das Verhalten des fraglichen Wassers gegen Lackmuspapier zu prüfen vergessen und erst nach längerer Zeit, nachdem dasselbe der atmosphärischen Luft exponirt gewesen war, fand er, dass dasselbe alkalisch reagirte. Es war jedoch desshalb gewiss kein vernünftiger Grund vorhanden, nun die Alkalinität dem Einfluss der Luft zuzuschreiben. —

Richter giebt ferner an, dass er den Abdampfrückstand bei 100° C. getrocknet habe. Gewöhnlich geschieht das Trocknen im Luft- oder Paraffin-Bade bei einer Temperatur von circa 180° C. und zwar geschieht dieses, um das in dem Rückstande als Krystallwasser enthaltene Wasser zu entfernen (z. B. bei einem Gehalt an Gyps u. s. w.) damit später beim Bestimmen der bei der Rothglühhitze flüchtigen resp. zerstörbaren Substanzen keine erheblichen Fehler unterlaufen können und jenes Krystallwasser mit in Rechnung für flüchtige organische oder ammoniakalische Bestandtheile gebracht wird.

Es ist jedoch auch zulässig, das Trocknen bei 100° C. vorzunehmen; selbstverständlich muss aber alsdann dem eben erwähnten Umstande Rechnung getragen werden.

Richter hat jedoch die Reduction unterlassen und bringt den ganzen Glühverlust der bei 100° C. getrockneten Substanz, nemlich 2,98, als organische und **ammoniakalische** (?!) durch Rothglühhitze zerstörbare Verbindungen in Rechnung. Da nun Richter sogar noch Chlorcalcium neben dem Gyps als einen Bestandtheil des Abdampfrückstandes annimmt, so war ein Abzug für Krystallwasser von dem gesammten Glühverlust um so mehr angezeigt, weil das Chlorcalcium bei 100° C. getrocknet über 50% Wasser enthält. Selbst bei + 200° C. getrocknet resp. abgedampft, hält das Chlorcalcium noch 2 Aeq. HO zurück. (= 24,5% Wasser). Wie leicht einzusehen, ist also die Bestimmung der zerstörbaren resp. flüchtigen Bestandtheile des Abdampfrückstandes in quantitativer Hinsicht vollständig unrichtig und hat keinen Werth.

Aber auch qualitativ ist die Angabe, dass ein Theil der flüchtigen Substanzen aus ammoniakalischen Verbindungen bestehe, als unrichtig zu bezeichnen, indem eine Flüssigkeit, welche ein kohlensaures Alkali enthält, keine Ammoniakverbindungen unzersetzt enthalten kann und beim Abdampfen in der Wärme sämmtliches Ammoniak als kohlensaures Ammoniak verlieren muss.

Digitized by Google

Hätte Richter den Rückstand auf Ammoniak geprüft, er würde gefunden haben, dass auch keine Spur von präexistirenden Ammoniakverbindungen in demselben enthalten war.

Richter führt ferner sub 4) kohlensaures Kali und sub 8) Chlorcalcium als Bestandtheile des Abdampfrückstandes neben einander bestehend an.

Selbst der Laie wird hier das Unhaltbare der Richter'schen Angaben sofort erkennen. Es ist ja eine zu bekannte Thatsache und jeder Schüler lernt schon in den ersten Tagen, an welchen er sich mit praktischen analytischen Arbeiten beschäftigt, dass eine Lösung von Chlorcalcium zu kohlensaurem Kali gegeben, einen Niederschlag von CaO,CO^2 neben KCl erzeugt. Man begreift nicht, dass Herr Richter dieses nicht zu wissen scheint.

Aber abgesehen von dem Vorhandensein des KO,CO^2, kann auch aus andern Gründen das Wasser resp. der Abdampfrückstand kein CaCl enthalten.

Die Gegenwart von schwefelsauren Alkalien bedingt das Zerfallen des Chlorcalciums unter Bildung von Gyps und Chlorkalium resp. Chlornatrium. Wollte man auch annehmen, dass bei der grossen Verdünnung im ursprünglichen Wasser diese Zersetzung nicht oder noch höchst schwach stattgefunden habe, so muss jedoch beim Eindampfen ohne allen Zweifel, die vollständige Zersetzung eingetreten sein und kann der Abdampfrückstand bei einem Ueberschuss von schwefelsauren Alkalien wie in diesem Falle keine Spur von Chlorcalcium mehr enthalten.

Dieses ist also ein zweiter Grund, der gegen die Annahme, dass CaCl im Abdampfrückstand enthalten sei, spricht, und es ist sicher, dass die Richter'sche Ansicht eines jeden wissenschaftlichen und thatsächlichen Haltepunktes entbehrt und absurd ist.

Ausserdem war aber auch ebensowenig bei der Berechnung der Analyse ein Grund vorhanden, einen Theil des gefundenen Chlors als Chlorcalcium in Rechnung zu bringen, da nemlich hinreichendes Natrium zur Bindung des Chlors vorhanden ist. Ferner sind in allen Mineral- resp. Brunnen-Wässern, welche alkalisch reagiren und kohlensaure Alkalien enthalten, die alkalischen Erden als kohlensaure Salze vorhanden und ist desshalb die Annahme Richters, dass der Abdampfrückstand schwefelsauren Kalk, Gyps, enthalte, ebenfalls unrichtig und unbegründet. Es scheint demnach, dass nur das Feuchtwerden des Abdampfrückstandes Herrn Richter zur Annahme eines Chlorcalcium-Gehaltes verleitet hat. Freilich ist dieses ein höchst schwaches Argument für seine Ansicht, da ja auch der CaO,NO^5 und CaO,NO^3, welche stets (und auch in den Brunnenwässern Cölns) vorkommen, im höchsten Grade hygroskopisch sind.

Bei allen maassgebenden Wasser-Analysen müssen die unmittelbaren Ergebnisse der directen Versuche angegeben werden und nur mit Zugrundelegung derselben kann die Aufstellung der Verbindungsweise, wie die Körper in dem fraglichen Wasser vorkommen, gemacht werden.

Eine Analyse, wie Herr Richter sie mittheilt, ohne jede Angabe der directen Versuchsergebnisse, ist vollständig werthlos.

Wie schon erwähnt, hat Richter die Angaben der unmittelbaren Ergebnisse der Analyse zurückgehalten und entzieht dadurch im ersten Augenblicke seine Aufstellung einer Controle zum Nachweis der Richtigkeit derselben.

Um ein klares Bild von der Art und Weise des Vorkommens der in dem fraglichen Wasser enthaltenen Substanzen zu erhalten, muss man

Digitized by Google

vorab die unmittelbaren Ergebnisse der **Richter**'schen Analyse aus seiner falschen Aufstellung reconstruiren.

Nachfolgende Tabelle giebt die Menge der einzelnen Substanzen an, wie **Richter** dieselbe zu Folge seiner Aufstellung gefunden haben **muss**:

Richter's Angaben.	Cl.	SO^3.	CaO.	Ca.	MgO.	KO.	NaO.	Na.	CO^2.
KO,SO^3 = 17,82 =	—	8,1823	—	—	—	9,6377	—	—	—
NaO,SO^3 = 2,50 =	—	1,4085	—	—	—	—	1,0915	—	—
CaO,SO^3 = 0,62 =	—	0,3647	0,2553	—	—	—	—	—	—
NaCl = 3,53 =	2,1412	—	—	—	—	—	1,8716 od.	1,3888	—
CaCl = 0,45 =	0,2878	—	0,2270 od.	0,1622	—	—	—	—	—
KO,CO^2 = 1,94 =	—	—	—	—	—	1,3342	—	—	0,6058
CaO,CO^2 = 2,34 =	—	—	1,3104	—	—	—	—	—	1,0296
MgO,CO^2 = 0,82 =	—	—	—	—	0,3905	—	—	—	0,4295
Summa	2,4290	9,9555	1,7927	0,1622	0,3905	10,9719	2,9631	1,3888	2,0649

Die directen Ergebnisse der Analyse müssen also gewesen sein:

Chlor = 2,4290
Schwefelsäure = 9,9555
Kalk = 1,7927
Magnesia = 0,3905
Kali = 10,9719
Natron = 2,9631 oder 1,0915 Natron u. 1,3888 Natrium u.
Kohlensäure = 2,0649.

Bei dieser Berechnung wurde
Cl = 35,460
S = 16,000
Ca = 20,000
Mg = 12,000
K = 39,114
Na = 23,000
C = 6,000
O = 8,000 gesetzt.

Aus diesen Zahlen berechnet sich die Analyse nach wissenschaftlichen Grundsätzen wie folgt:

Chlornatrium	4,0045
Schwefelsaures Natron	1,9229
Schwefelsaures Kali	19,3223
Kohlensaures Kali	0,7655
Kohlensaurer Kalk	3,2012
Kohlensaure Magnesia	0,8200 (als neutrales Salz berechnet)
	30,0364.

Berechnet man die Magnesia als basisches Salz, so erhält man nur 0,6768 kohlensaure Magnesia. In beiden Fällen hat **Richter** die Kohlensäure falsch angegeben oder aber er hat seine Berechnung der kohlensauren Salze willkürlich seiner zu hoch resp. zu niedrig gefundenen Kohlensäure accommodirt. Für neutrale kohlensaure Magnesia ist die CO^2 um 0,0168 zu niedrig und für das basische Salz um 0,1264 zu hoch.

Der Abdampfrückstand dieses Wassers bei 100° C. getrocknet, muss nach den **Richter**'schen Angaben enthalten:

Digitized by Google

	Nach der richtigen Berechnung.	Nach der Richter'schen Berechnung.
Schwefelsaures Kali	19,3223	17,82 (?)
Schwefelsaures Natron	1,9229	2,50 (?)
Chlornatrium	4,0045	3,53 (?)
Kohlensaures Kali	0,7655	1,94 (?)
Kohlensauren Kalk	3,2012	2,34 (?)
Schwefelsauren Kalk	Nicht vorhanden	0,62 (?)
Kohlensaure Magnesia	0,8200	0,82
Chlorcalcium	Nicht vorhanden	0,45 (?)
	30,0364.	30,02.

Richter rechnet nun noch zu den angeführten Bestandtheilen in cumulo, Eisen, Mangan, Kieselsäure, Talk (?!) u. s. w. und zwar in einer Höhe von 1,08 Gewichtstheilen oder 3,473% des ganzen Glührückstandes, ohne irgend einen Aufschluss zu geben, ob das Eisen als Oxyd oder Oxydul, in welcher Form das Mangan und woran gebunden die Kieselsäure in dem Rückstande vorkam.

Vollständig unerklärlich ist es aber, warum Richter diesen Substanzen noch Talk (?) zurechnet und schliesslich noch ein Undsoweiter folgen lässt; ein Spielraum, den man sich niemals bei einer exacten Arbeit erlauben darf und der auch nirgendwo bei Analysen gebräuchlich ist.

Schliesslich sagt Herr Richter bezüglich der Anwendung dieses Wassers zum Speisen eines Dampfkessels:

„Sehr viele, zum Speisen von Dampfkesseln benutzte Brunnen (?) enthalten obige Bestandtheile in beträchtlicher Menge, wodurch die Bildung des dem Eisen so nachtheiligen Kesselsteins befördert wird."

Diese Aeusserung des Herrn Richter muss bei jedem Sachkundigen gerechtes Erstaunen hervorrufen, da man bekanntlich als ein sehr vortheilhaftes Mittel, um die Inkrustation der Dampkessel bei kalkreichen Wässern zu verhüten, geflissentlich ein kohlensaures Alkali dem Speisewasser beifügt, oder aber das benöthigte Quantum für eine ganze Campagne auf einmal in den Dampfkessel giebt. Die vortrefflichen Arbeiten von Cousté, Fresenius, Kuhlmann und C. Zimmer haben dieses zur Genüge bewiesen. Herr Richter kann sich dort die betreffende Belehrung verschaffen, und er wird alsdann erfahren, dass das ihm zur Untersuchung übergebene Wasser keine Inkrustationen hervorrufen wird. Es wird sich der kohlensaure Kalk als ein feinkörniger Schlamm abscheiden, welcher leicht durch Ausblasen des Kessels beseitigt werden kann.

Wenn auch auf der einen Seite durch den hohen Gehalt an löslichen Alkalisalzen der Siedepunkt des Wassers und somit der Kohlenkonsum in geringem Maasse erhöht wird, so wird jedoch dieser Uebelstand bei weitem durch den vortheilhaften Einfluss des kohlensauren Kali bezüglich der Verhütung der Inkrustation mehr wie aufgewogen.

In demselben Genre sind sämmtliche von Herrn Richter in diesem Werkchen aufgeführten Analysen; sie sind in jeder Beziehung mangelhaft und vollständig werthlos.

Man sieht leicht ein, dass derartige Analysen dem Industriellen von keinem Nutzen sein können, dass sie ihn nur irre führen und zu Schaden bringen werden und man gewiss am allerwenigsten dieselben als Basis zu wichtigen und kostspieligen Unternehmungen dienen lassen darf, wie dieses leider hierorts in letzterer Zeit geschehen ist.

Cöln im September 1870. Dr. *Herm. Vohl.*

Digitized by Google

A. und Th. Husemann. Die Pflanzenstoffe in chemischer, physiologischer, pharmakologischer und toxikologischer Hinsicht. Für Aerzte, Apotheker, Chemiker und Pharmakologen bearbeitet. Erste und zweite Lieferung. Berlin 1870. 8. 528 S.

Eigentlich ist die Besprechung obigen Werkes vor dem Erscheinen der dritten und letzten Lieferung noch verfrüht, denn es ist unmöglich, über eine solche umfassende Arbeit ein gründliches Urtheil zu fällen, bevor man dieselbe ganz überblicken kann. Es mag daher diese Besprechung immerhin als eine nur vorläufige angesehen werden.

Das Werk beginnt mit einer Einleitung in den Stoffwechsel und die Ernährung der Pflanze, welche, gelinde gesagt, sehr viel Gewagtes und Veraltetes, überhaupt mehr Conjecturen als fest begründete Thatsachen enthält. Wir müssen es uns versagen, eine grössere Zahl von Beispielen für die oberflächliche Behandlung des Stoffes anzuführen. Man lese nur das über das Plasma (p. 10) Gesagte und man wird sich überzeugen, dass der Anfänger wohlthut, statt dieser Einleitung irgend ein botanisches Handbuch zu benutzen.

Der specielle Theil beginnt mit den Alkaloïden. Nach einer Einleitung werden die Alkaloïde der einzelnen Pflanzenfamilien abgehandelt, in einer Reihenfolge, deren Princip schwer zu erkennen ist. Die folgenden Abschnitte 2 und 3, am Ende des zweiten Heftes mit p. 523 beginnend, sind überschrieben: Die Pflanzensäuren und indifferenten Pflanzenstoffe.

Im Ganzen scheint die Ableitung von bestimmten Gewächsen kritisch und mit Kenntniss der Literatur gegeben zu sein, indessen kommen einzelne Fehler vor. So z. B. wird das Chinin einer Pflanze aus der Familie der Rubiaceen zugeschrieben. Die Königschina wird zu den gelben Chinarinden gerechnet. Derartige Unrichtigkeiten lassen sich in ziemlicher Anzahl anführen; überhaupt ist das ganze Werk mehr vom chemischen als vom pharmacognostischen Standpunkt abgefasst; von diesem Gesichtspunkt aus hätte aber auch die ganze Anordnung eine chemische, nicht eine botanische sein müssen. *H.*

Dr. H. Hager. Das Mikroskop und seine Anwendung. Ein Leitfaden bei mikroskopischen Untersuchungen. Dritte Aufl. Berlin 1870. 96 S. Mit 150 in den Text gedruckten Abbildungen.

Es giebt zwar bereits eine grosse Anzahl von Handbüchern und Leitfaden für den Gebrauch des Mikroskops, indessen mag das vorliegende Werkchen immerhin Beachtung erfahren von Solchen, die zur Anschaffung eines grösseren Buches nicht in der Lage sind, denn es umfasst bei seinem geringen Umfang und Preise doch eine grosse Zahl von Winken und Notizen, welche für den Anfänger werthvoll sind.

Bescheiden genug weist der Verf. für eingehendere Studien auf die Handbücher von Harting, Frey und Schacht hin.

Das Büchlein beginnt mit einer kurzen Einleitung in Theorie und Construction des Mikroskops, welche beweist, dass der Verf. in der Auswahl des für Anfänger Verständlichen und Nothwendigen viel Takt besitzt. Kleine Fehler sind dabei nicht ganz vermieden worden. So wird z. B.

auf S. 5 der Unterschied zwischen Loupe und Mikroskop in der Stärke der Vergrösserung gesucht. Unter den „bekanntesten" einfachen Mikroskopen werden auch die von Körner aufgeführt, eines längst verstorbenen Optikers, dessen einfache Mikroskope heut zu Tage kaum noch brauchbar genannt werden können.

Auch der Abschnitt über den „Gebrauch des Mikroskops" ist praktisch abgefasst und zeugt von grossem Verständniss für die Bedürfnisse des Anfängers. Wir heben dieses ausdrücklich hervor, weil auch dieser Abschnitt nicht frei ist von einzelnen Unrichtigkeiten. So z. B. ist das auf p. 40 über die Vibrionenbewegung Gesagte unbedingt falsch. Vermuthlich hat der Herr Verf. ächte Vibrionen noch nicht beobachtet.

Dass er selbst tüchtiger Mikroskopiker sei, daran erregt auch der folgende Abschnitt: „Darstellung mikroskopischer Objecte" gerechte Zweifel, so z. B. bezüglich der Messer, welche empfohlen werden.

Dasselbe lässt sich auch von dem Abschnitt „Mikroskopische Objecte" (p. 51 ff.) sagen. Es kommt hier sehr viel Veraltetes und Unrichtiges vor und die Abbildungen können nicht als Muster angesehen werden. Wir glauben aber bei alledem, dass der Anfänger aus dem bescheidenen Büchlein manches wird lernen können und möchten dasselbe auch dem Pharmaceuten empfohlen haben. *H.*

José M. Benites. Principios para la Materia médica del Pais. Secunda edicion aumentada con una noticia biografica del autor y un apendice per A. Ernst. Caracas 1869. 8. 57 Seiten.

Die Droguen werden in dieser kleinen Schrift nach dem Alphabet aufgezählt, das Ganze erscheint daher wie ein kleines Wörterbuch der Droguenkunde Venezuelas; diese Benutzung würde passender gewesen sein, als der angeführte Titel, denn wenigstens unseren Vorstellungen von „materia medica" entspricht der Inhalt nicht.

Da die Trivialnamen zu Grunde gelegt werden, so sind auch diese für die Reihenfolge maassgebend, was die Benutzung erschwert. Meistens wird überhaupt nur der Gattungsname einer betreffenden Pflanze erwähnt, der kritische Werth des botanischen Inhalts ist daher ein sehr geringer. Den botanischen Notizen ist eine kurze Angabe der „Propriedades medicinales" angehängt, über deren Werth wir uns jedes Urtheils enthalten müssen. *H.*

Dr. G. C. Wittstein, Taschenbuch der Geheimmittellehre. Eine kritische Uebersicht aller bis jetzt untersuchten Geheimmittel. Zunächst für Aerzte und Apotheker, dann zur Belehrung für Jedermann. Dritte vermehrte Auflage. Nördlingen, C. H. Beier'sche Buchhandlung. 1871. 252 Seiten in Octav.

Ohne abermals auf eine ausführliche kritische Besprechung dieses so nützlichen Buches einzugehen, die ja dieses Archiv Bd. 131 S. 162 u. ff.

Digitized by Google

in eingehender Weise gebracht hat, wollen wir nur constatiren, dass dasselbe wieder eine Zunahme in der Seitenzahl zeigt, was auf eine immer weiter gehende Besprechung des Geheimmittelschwindels schliessen lässt, die denn in der That auch vorhanden ist.

Zu bedauern ist es, dass der geehrte Herr Verfasser nicht einige ihm schon in der ersten Kritik angedeutete Mittel aufgenommen hat, von denen ihm dort die Analysen angezeigt waren. Indessen seien wir gerecht. Es ist von dem Verfasser nicht zu verlangen, dass er alle Bücher besitze, sondern wir selbst sollten ihm mehr an die Hand gehen. Schreiber dieses erkennt wenigstens für sich die Verpflichtung an (und wird derselben nachzukommen versuchen), den Verfasser mit Notizen über Geheimmittel zu unterstützen, und Jeder, der es nicht durch Mittheilung der Vorschriften kann, sollte wenigstens durch Einsendung der Geheimmittel selbst Gelegenheit zur Untersuchung geben. Nur wenn wir Alle, die den Schaden des Geheimmittelkrams erkannt haben, das Unsrige dazu beitragen, ist es möglich, diesen Krebsschaden nach und nach zu beseitigen. Man bedenke nur, dass in allen Gegenden unseres lieben Vaterlandes dergleichen auftauchen, dass der Verfasser aber nur die seiner Gegend, oder die ihm in der Literatur bekannt gewordenen veröffentlichen kann.

Immerhin gebührt aber dem in unserem Interesse so überaus thätigen Verfasser unser wärmster Dank für dieses Taschenbuch.

W. D.

Anzeige.

In **Carl Winter's** Universitäts-Buchhandlung in Heidelberg ist soeben erschienen:

Gmelin's Handbuch der Chemie. Vierte Auflage, bearbeitet und herausgegeben in Verbindung mit Lehmann, Rochleder, Carius u. A. von Dr. K. List und Dr. K. Kraut.

Registerheft zum organischen Theil von Dr. K. Kraut. 8. brosch. 20 Sgr.

Mit der kürzlich erschienenen 74. und 75. Liefrg. (resp. 52 und 53 der organischen Chemie) und obigem ausführlichen Sach-Register ist das umfassende Gmelin'sche Handbuch der Chemie jetzt **vollständig** geworden. Band IV — VIII., wovon der VII. in 3 Abtheilungen und ein Supplementband in 2 Abtheilungen, bilden die organische Chemie und sind complet durch jede Buchhandlung zu beziehen. Einzelne Lieferungen zur Completirung werden nur noch so lange abgegeben, als der dazu bestimmte Vorrath reicht.

Halle, Buchdruckerei des Waisenhauses.

Register

über die Bände 141, 142, 143 und 144 der zweiten Reihe des Archivs der Pharmacie

Jahrgang 1870.

(Die erste Zahl zeigt den Band, die zweite die Seite an).

I. Sachregister.

A.

Ackererde, Ertragsfähigkeit ders. nach Schütze 141, 73.
Aconitalkaloïde, von Flückiger 141, 196.
Aether als Berauschungsmittel 143, 179.
Aether, Entdeckung kleiner Wassermengen in dems. n. J. Romeï 143, 158.
Aetherische Oele zu prüfen, v. Flückiger 144, 120.
Aethylidenchlorid, v. Schering 144, 159.
Agoniada und Agoniadin, von Th. Peckolt 142, 34.
Alaun, haarförmiger, vom Boschjemansflusse, v. H. Ludwig 143, 97.
Albumin aus Eiern und aus Blut, aus der Fabrik von Edmund Campe in Obrowitz bei Brünn, empfohlen von H. Ludwig 142, 191.
Aldehydin, identisch mit Collidin, v. H. Vohl 144, 231.
Algarothpulver, n. L. Schaeffer 141, 164.
Alkaloïde, Chinarinde auf solche zu prüfen 143, 67.
— der Boragineen 144, 273.
— des Opium, ihre Wirkung auf Vögel, n. Wier Mitchell 143, 173.
— Electrolyse ders. n. Ed. Bourgoin 143, 160.
Alkannin, ein Reagens auf Alkalien, n. Boettger 144, 271.
Alkohol, Bildung von Jodoform als Reagens auf Alkohol 143, 155.
— Einwirkung von Chlor auf absolut. A. im Sonnenlicht, nach Franz u. Streit 143, 157.
— Einwirkung von Chlor auf dens. v. Berlandt 144, 112.
Alkoholische Gährung verschiedener Zuckersäfte, ihre Produkte, nach Is. Pierre u. Ed. Truchot 143, 156.
Allylalkohol, neue Bildung dess. n. Henniger u. Tollens 144, 184.
Aloë, von Baillon 144, 87.
Aloëextract, von E. Schwabe 142, 241.
Ammoniak-Injicirung bei Schlangenbiss 143, 79.
Ammoniakgewinnung aus Gaswasser mit Hülfe eines Luftstromes, nach Baggs u. Braby 144, 261.
Ammoniaksalze 143, 61.
Amylaether, salpetrigsaurer nach Schering 144, 160.
Amylon, Substitutionsprodukt n. Schützenberger 144, 185.
Anthracen, Reinigung nach v. Wartha 144, 273.
Antimonoxychlorür, nach L. Schaeffer 141, 164.
Antimonwasserstoff, nach R. Mahn 141, 49.
Apatit, von Petersen 142, 71.

Digitized by Google

Apomorphin, n. Matthiessen u. Wright 141, 175.
Appert'sches Klärpulver (Pulverine) 143, 66.
Arabinsäure, Substitutionsproducte n. Schützenberger 144, 185.
Arnica, giftige Wirkungen ders. nach Ferrand 141, 179.
Arrowroot, brasilianisches nach Carl am Ende u. H. Ludwig 144, 168.
Arsen, Bettendorff's Reagens auf dasselbe, nach Weppen 143, 110.
— Verbreitung dess. in der Natur, n. F. L. Sonnenschein 143, 245.
Arsenhaltige Mineralquellen zu Bagnères de Bigorres, nach de la Garde 143, 77.
Arzneigewächse der Indianer Nordwestamerikas, nach Brown 141, 272.
Atractylsäure von Lefranc 143, 66.
Austerschalen-Mehl zur Verfälschung des Knochenmehls 143, 183.
Avignonbeeren, Farbstoffe ders. n. W. Stein 142, 76.
Augustaquelle zu Ems, Anal. v. R. Fresenius 143, 275.

B.

Badeschwamm-Tampons 143, 172.
Balata, n. A. Sperlich 143, 71.
Balsamum peruvianum nigrum v. E. Schwabe 142, 242.
Bandwurmmittel, Fluidextract aus Kürbissamen 143, 178
Baumstämme, Einfluss der Erdrotation auf die Gestalt derselben nach Musset 141, 85.
Bebeerin, Buxin, Paricin und Pelosin sind nach Flückiger identisch 141, 97.
Bebeeruholz, Greenheart, Alkaloïde darin nach Maclagan und Gamgee 141, 171.
Berauschung mitt. Aether 143, 179.
Bernsteinlösung 143, 65.
Bier, Niederschläge durch Tannin, nach Wiedemann 141, 82.
Bierbrauerei, Anwendung der SO^2 in ders. n. Branes 144, 76.
Bignonia (Gelsemium) sempervirens, analys. v. Wormley 143, 162.
Bittermandelöl zu prüfen, nach Flückiger 144, 113.
Bittersalz, manganhaltiges vom Boschjemansflusse, n. H. Ludwig 143, 97.
Bittersalzlösung, Verdeckung des unangenehmen Geschmacks ders. 143, 178.
Blausäure, Vergiftungsversuch mit wasserfreier B. u. ihr Nachweis im vergifteten Blute nach Preyer 143, 174.
— nach Voit 143, 176.
Bleichung fetter Oele 143, 178.
Bleigehalt des Ferrum pulverat. n. H. Hager 143, 61.
— des Weinsteins, n. H. Ludwig u. A. Steudemann 143, 111.
Bleiglasurtes irdenes Küchengeschirr, nach L. A. Buchner 142, 100.
Bleivergiftung durch Genuss von Milch verhütet nach Didierjean 143, 177.
Blöcke, erratische 144, 80.
Blut, Nachweisung von Blausäure im vergifteten Blute nach Preyer 143, 174; nach Voit 143, 176.
Blutalbumin aus der Fabrik von Edmund Campe in Obrowitz bei Brünn, angezeigt von H. Ludwig 142, 191.
Boden, Ertragsfähigkeit dess. nach Schütze 141, 73.
Bohnenbaum 141, 179.
Boragineen-Alkaloïde 144, 273.
Borneocampher, eine dems. homologe Verbindung 143, 64.
Boschjemansfluss, Alaun und Bittersalz aus der Nähe dess. n. H. Ludwig 143, 97.
Bouillontafelmasse aus Russland, analys. v. E. Reichardt 142, 51.
Brandwunden, Kohle als Mittel 143, 79.
Brasilianisches Arrowroot von Carl am Ende u. H. Ludwig 144, 168.
Braunstein von Giessen, analys. v. E. Stapff 143, 194.
— Regeneration dess. 142, 265.

Brodbereitung, neue Methode, nach J. v. Liebig 141, 79.
Brodvergiftung, von H. Eulenberg und H. Vohl 144, 250.
Bromalhydrat, von Schering 143, 24.
— von Schering 144, 163.
Bromhaltige Salzsäure, n. Wittstein 144, 262.
Bromkalium, von Adrian 142, 257.
— nach Bobierre u. Herbelin 141, 249.
Bromkohlenstoff, vierfach n. Bolas und Groves 144, 185.
Bromwasserstoffsäure, Darstellung 144, 74.
— nach Topsoë 142, 264
Broncering aus einem heidnischen Grabe, nach Paul Burckhard 142, 161.
Bryonicin, von de Konink und Marquart 143, 163.
Butter, über das Ranzigwerden derselben, v. Pfeiffer 143, 145.
Buttersäure, im rohen Glycerin nachzuweisen und daraus zu gewinnen, nach Perutz 143, 158.
Buttersäure, stört bei Aufsuchung des Phosphors in gerichtl.-chem. Fällen 143, 76.
Buxin, Bebeerin, Paricin u. Pelossin sind nach Flückiger identisch 141, 97.

C.

Caffeïn u. Theïn, nach Leven 141, 176.
Californische Schwefellager 144, 262.
Canada, Pharmacie 143, 166.
Canthariden-Collodium, nach Thompson 143, 168.
Cantharidsaures Kali als Vesicatorium 143, 178.
Caprylalkohol, ein demselben isomerer Alkohol, nach Wurtz 144, 184.
Carbolsäurevergiftung, nach E. Swain 141, 91.
Carmin und Chromroth, gute Vorschriften hierzu werden gesucht (gegen gute Honorirung) von J. Alsberg in Arolsen (F. Waldeck) 143, 192.
Carnaubawachs 142, 84.
Carpodinus, Milchsaft desselben, nach G. Schweinfurth 143, 71.
Catha edulis, von H. Christ 141, 67.
— von Flückiger 141, 71.
Cellulose, Substitutionsprod. derselben, nach Schützenberger 144, 185.
Ceroxydoxydul, ein Reagens auf Strychnin, nach Sonnenschein 143, 252.
Chemie, Fortschritte derselben nach Debus 141, 239.
Chinaextract, n. Calieu 141, 265.
Chinarinden, auf Alkaloïde zu prüfen 143, 67.
Chininsulfat, Aufsuchung von Salicin in demselben, von Sondén 142, 262.
Chlor, Einwirkung desselben auf Alkohol, von Berlandt 144, 112.
— Einwirkung desselben auf absolut. Alkohol im Sonnenlichte, nach Franz und Streit 143, 157.
Chloraethyliden, von Schering 143, 24.
— von Schering 144, 159.
Chloral, Choralalkoholat, Chloralhydrat, von Schering 143, 24,
Chloral, ein neues 143, 63.
Chloralalkoholat, n. J. Personne und Roussin 142, 266.
Chloralhydrat, n. Kohlmann 142, 159.
— n. Miller u. Paul 141, 258.
— nach Rieckher 142, 154.
— Umwandlung desselben im Thier-Organismus in Chloroform, nach J. Personne 142, 271.
— Zerfallen dess. im lebend. Organismus, nach Gamgee 143, 172.
Chlorkohlenstoff, Zweifach, Wirkung von wasserfreier SO^3 auf denselben, n. Schützenberger 144, 270.
Chloroform, aus Chloralhydrat bereitet, ist durch Licht und Luft ebenfalls zersetzbar, n. C. Schacht 143, 28.
— Darstellung von Phosgen aus demselben, nach Emmerling und Leuggel 141, 258.
— dessen Wirkung auf lebende Pflanzen 143, 279.

Chloroform, dessen Bildung aus Chloralhydrat im thierischen Organismus, nach J. Personne 142, 271.
Chlorophyll, n. A. Aé 142, 163.
Chlorsilber, Wirkung des Sonnenlichtes auf dasselbe, nach Morren 141, 165
Cinnabaris v. Borneo 143, 62.
Cinchonin Neu-Granadas, nach Markham 141, 270.
— Oxydationsproducte desselben, nach Caventou und Willm 143, 67.
Citronen mittelst Stanniol aufzubewahren, nach Baudrimont 143, 170
Citronensaures Eisenoxyd-Chinin, Wirkung des Lichtes auf dasselbe, nach Wood 141, 83.
Cochenille analysirt, v. Cl. Mène 142, 269.
— Verfälschung, nach E. Baudrimont 142, 268.
Codeïn, Einwirkung von HCl auf dasselbe, nach Matthiessen und Wright 142, 262.
Cold-Cream 143, 79
Collidin, mit Aldehydin identisch, von H. Vohl 144, 231.
Collodium cantharidatum, nach Thompson 143, 168.
Conium-Früchte, Coniingehalt derselb., n. von Schroff 142, 261.
Corallin, nach Tardieu 141, 180, 182
— Wirkung desselben auf die menschliche Haut, n. Bidard 141, 181.
Cortex Esenbeckiae febrifrigae, ihre Bestandtheile, nach Carl am Ende 143, 112.
Crotonöl, die flüchtigen Säuren desselben, nach A. Geuther und O. Froelich 144, 239.
— flüchtige Säuren desselben, nach Geuther 142, 196.
Cubeben, Analyse v. E. A. Schmidt 141, 1.
Curcumin, nach F. W. Daube 144, 188.
Cuscuta europaea (Kleeseide), ihre Vertilgung 143, 184.
Cytisin, von Aug. Husemann 144, 274.
Cytisus Laburnum, n. Valentin 141, 179.

D.

Daphne Mezereum, Analyse der Früchte, von Arthur Casselmann 143, 198.
Darmstein vom Pferde, Analyse, mitgetheilt von H. Ludwig 143, 136.
Desinfection v. Krankheitsgiften, nach Mecklenburg 141, 183.
Desinfectionsmittel, v. Schering 144, 164.
Dextrin, ein in Wasser unlösl., nach Musculus 144, 186.
—, reines zur Bereitung trockner narkotischer Extracte brauchbar, von Jassoy 144, 236.
Diatomeen-Farbstoff 143, 74.
Digitalis purpurea (rother Fingerhut), Bestandtheile, von H. Ludwig 144, 22, 127, 213.
Dispensarics 141, 184.
Diuretischer Wein, n. Trousseau 141, 88.
Druckfehler - Berichtigung, von H. Ludwig, in Betreff seiner Abhandlung über die Manna des Orients 144, 71.

E.

Edelmetalle, ihre Abfuhr nach Asien 141, 257.
Eieralbumin aus der Fabrik von Edmund Campe in Obrowitz bei Brünn, empfohlen von H. Ludwig 142, 191.
Einspritzungen, hypodermale Morphiumlösung dazu, v. Martindale 143, 172.
Eisen, ein Reagens auf dasselbe, nach Bellamy 141, 256.
Eisenjodür-Syrup, v. Porter 143, 168.
Eisenkitt 143, 183.
Eisenoxyd, jodsaures, v. Schering 144, 160.
— schwefels., versuchter Giftmord damit 143, 78.
Eisenoxyd - Chinin, citronensaures, Wirkung des Lichtes auf dasselbe 141, 83.
Eisenoxyd-oxydul und dessen Salze, nach Lefort 141, 253.

Digitized by Google

Eisenoxydsalze, ihre Zersetzung, nach Debray 144, 179.
Eisenpulver, zuweilen bleihaltig, nach H. Hager 143, 61.
Eisensorten, Bestimmung des Kohlenstoffs in denselben, nach Boussingault 144, 266.
Eiweiss, löslich., nach Monnier 143, 160.
Electrolyse der Alkaloïde, nach Ed. Bourgoin 143, 160.
Ems, Augustaquelle, analysirt von R. Fresenius 143, 275.
Engerlinge und Maikäfer 143, 184.
Entzündliche Mischungen 143, 60.
Entzündlichkeit des Holzmehls, nach Ziwotzky 144, 276.
Erdrotation, ihr vermeintlicher Einfluss auf die Form der Baumstämme, nach Musset 141, 85.
Erlenfarbstoff, von F. Dreykorn und E. Reichardt 142, 215.
Erlengerbstoff, farbiger, von F. Dreykorn und E. Reichardt 142, 215.
Erratische Blöcke 144, 80.
Eschenblätter, Bestandtheile derselben, nach Gintl 142, 77.
Esenbeckiae febrifugae Cortex, ihre Bestandtheile, von Carl am Ende 143, 112.
Eucalyptus globulus 143, 74.
Extracte, flüssige, ihre Darstellung, 141, 264.
— trockne narkotische, zu ihrer Bereitung ist reines Dextrin anwendbar, nach Jassoy 144, 236.
Extract. Aloës, v. E. Schwabe 142, 241.
Extractum Chinae, n. Calieu 141, 265.
Extr. Opii aquosum, von E. Schwabe 142, 241.
Extractum Physostigm. venen. spirituos., nach Enz 141, 266.

F.

Farbstoffe der Avignonbeeren (Rhamnusbeeren, persischen oder Gelbbeeren) nach W. Stein 142, 76.
Farbstoff der Diatomeen 143, 74.
Farbstoffausbeute aus d. Steinkohlen 144, 82.
Farbstoffe, vegetab. u. animal., spectroscopische Unterscheid. derselben 141, 147.
Fauna und Flora (angebliche) in Melaphyren und Porphyren, nach Jenzsch 141, 86.
Feldspaethe, ihre Zersetzung d. Reibung, n. Daubrée 141, 87.
Fensterkitt 143, 183.
Ferreira spectabilis, Harz derselben, nach Gintl 141, 173.
Ferri jodati Syrupus, nach Porter 143, 168.
Ferridcyankalium, dessen Darstellung, nach E. Reichardt 142, 48.
Ferrum oxydatum dialysatum, von Berlandt 144, 9.
Ferrum pulveratum, zuweilen bleihaltig, nach Hager 143, 61.
Fett, Darstellung desselben zu pharmaceut. Gebrauch 141, 268.
Fette Oele zu bleichen 143, 178.
— zu prüfen, von Flückiger 144, 120.
Fingerhut, rother, (Digitalis purpurea) seine Bestandtheile, von H. Ludwig 144, 22.
— — 144, 127, 213.
Fleischextract, analysirt von E. Reichardt 142, 55.
Flora und Fauna (angebliche) in Melaphyr- und Porphyrgesteinen, nach Jenzsch 141, 86.
Fluidextract aus Kürbissamen 143, 178.
Fluidextracte, nach Campbell 141, 264.
— Campbell's 143, 167.
— nach Duffield 141, 265.
Flüssigkeiten, siedende, ihr Stossen zu hindern, nach Müller und Schumann 143, 59.
Fluorwasserstoffsäure, n. Gore 144, 74.
Foetus, Vergiftung desselben, nach Clouet 141, 183.
Fraxinus excelsior, Bestandtheile der Blätter, nach Gintl 142, 77.
Fuchsin (Rosanilin) Arsengehalt desselben, n. Rieckher 142, 58.

Digitized by Google

G.

Gährung, alkoh., verschiedener Zuckersäfte u. ihre Produkte, nach Is. Pierre und E. Truchot 143, 156.
Gase im Maulbeerbaum und in der Weinrebe, n. Faivre u. Dupré 142, 178.
Gelbbeeren, Farbstoffe ders., n. Stein 142, 76.
Gelsemium (Bignonia) sempervirens, analys. von Wormley 143, 162.
General-Rechnung u. Mitgliederverzeichniss d. Norddeutschen Apothekervereins für 1869 143, zu 96. (48 Seiten)
Giftmord, versuchter, mit schwefels. Eisenoxyd 143, 78.
Glaserkitt 143, 183.
Glycerin löst Verdauungsfermente, nach von Wittich 141, 176.
— Nachweisung v. Buttersäure darin, n. Perutz 143, 158.
— statt des Zuckers 143, 80.
Glycerinseife und solidified Glycerin, n. Price 141, 90.
Glyconine 143, 80.
Golcoine 143, 80.
Gold, Verbindungen dess. m. Silber, von Kongsberg, n. Hiortdahl 141, 257.
Goldklumpen, der grösste 141, 168.
Goldschwefel, von Wurtz 144, 171.
Graphitarten, Trennung ders. v. den amorphen Kohlenstoffarten, n. Berthelot 141, 162.
Green-heart, Bebeeruholz, von Nectandra Rodiaei, Alkaloide darin, n. Gamgee u. Maclagan 141, 171.
Grossbritanniens Mineralausbeute 144, 80.
Gummi arabicum, Substitutionsproducte dess., nach Schützenberger 144, 185.
Guano, gerichtl. Analyse eines gefälschten, v. Th. Pusch 141, 129.
— von Peru, analys. v. H. Hoehn 143, 241.
— von Tennessee 143, 183.
Gusseisen, Analyse v. Ch. Mène 144, 177.
Guttaperchafabriken 143, 158.
Gyps u. schwefels. Kali, n. Schott 144, 263.

H.

Haar-Alaun vom Boschjemansflusse, n. H. Ludwig 143, 97.
Haarbalsam, unters. v. Arno Aé 142, 162.
Harz von Ferreira spectabilis, nach Gintl 141, 173.
Hasan-i-Jusaf 144, 192.
Herbarium pharmaceuticum, v. Dr. Dietrich in Jena 142, 192.
Hirschhorn, geraspeltes, von geraspelten Knochen zu unterscheiden, nach Julius Müller 141, 123.
Hölzer zu färben 143, 182.
Holzkohle als Mittel gegen Brandwunden 143, 79.
Holzmehl, Entzündlichkeit dess. n. Ziwotzky 144, 276.
Hydrocinchonin, n. Caventou u. Willm 143, 67.
Hyoscyami Semina, Bestandtheile derselben 141, 215.
Hypodermale Einspritzungen v. Morphinlösungen, n. Martindale 143, 172.

I.

Indianer Nordwestamerikas, deren Nahrungs- und Arznei-Gewächse, nach Brown 141, 272.
Indulin, nach Rud. Knosp 144, 272.
Infusorienerde, ihre Verwendung 144, 175.
Irdenes Küchengeschirr, bleiglasurtes, n. L. A. Buchner 142, 100.
Isocaprylalkohol, n. Wurtz 144, 184.

J.

Jalape, n. Smith 144, 192.
Jalapenharz, nach E. Schwabe 142, 161.
Japanischer Thee 141, 270.
Jodoform, dessen Bildung als Reagens auf Alkohol, n. A. Lieben 143, 153.
Jodbestimmung, n. W. Reinige 142, 97.

Digitized by Google

Jodeisensyrup, nach Porter 143, 168.
Jodkalium auf Jodsäure zu prüfen, n. Schering 144, 163.
Jodide, unlösliche, quantitative Analyse derselben, n. E. Meusel 143, 193.
Jod, Verhalten gegen Narceïn, nach W. Stein 141, 172.
Jodsaures Kali im Jodkalium nachzuweisen, nach Schering 144, 163.
— Eisenoxyd, nach Schering 144, 161.
Jodsilber, v. Julius Schnauss 144, 16.
— phys. u. chem. Eigenthüml. dess., n. H. Deville und Fizeau 141, 166.
— Wirkung des Lichts auf dass., nach J. C. Blass jun. 143, 1.

K.

Kabeljau, gekochter; Leuchten dess., n. E. Schütz 143, 147.
Kaffeebohnen, nachgekünstelte, analys. von H. Ludwig und H. Müller 144, 169.
Kali, cantharidsaures als Vesicatorium 143, 178.
Kalium bromatum, nach Bobierre u. Herbelin 141, 249.
Kaliumeisensulfid, nach Preis 144, 181.
Kalk, kohlens., Lösl. dess. in kohlens. Wasser 142, 7.
— oxals., physiolog. Bedeutung dess. in den Pflanzen, nach Arno Aé 141, 140.
— phosphors., n. Petersen 142, 71.
Karte des Norddeutschen Apotheker-Vereins, entworfen v. W. Danckwortt 143, zu Seite 284.
Klärpulver, Appertsches (Pulverine) 143, 66.
Kermes, analys. v. Cl. Mène 142, 260.
Kesselstein, n. E. Reichardt 142, 160.
Kitt, Fenster- oder Glaserkitt 143, 183.
— f. Eisen u. Stein 143, 183.
— Glycerin-, nach Hirzel und Pollack 144, 81.
Kleeseide, ihre Vertilgung 143, 184.
Knochen, geraspelte von geraspeltem Hirschhorn zu unterscheiden, nach Jul. Müller 141, 123.
Knochenmehl, mit Mehl von Austernschalen verfälscht 143, 183.
Kochsalz, zur Denaturirung dess. sind Manganbraun und Wad untauglich; v. H. Ludwig 143, 101.
— Proben aus Thüringen, Analysen ders. mitgetheilt von H. Ludwig 143, 20.
Kodeïn, Einwirkung von HCl auf dasselbe 143, 161.
Kohle als Mittel bei Brandwunden 143, 79.
— klingende, n. Sidot 144, 262.
Kohlenstoffarten, amorphe, und ihre Trennung von den Graphitarten, n. Berthelot 141, 162.
Kohlenstoff-Bestimmung im Gusseisen, Stabeisen u. Stahl 144, 266.
Krankheitsgifte, Desinfection derselben, nach Mecklenburg 141, 183.
Krappfarbstoff, neuer, n. Rochleder 143. 70.
— künstl. Darstellung desselben nach Graebe und Liebermann 143, 180, 182.
Kräuterpulver, ihre Aufbewahrung, n. Halloway 141, 268.
Kreosotpillen 143, 171.
Küchengeschirr, bleiglasurtes irdenes 142. 100.
Kühe erkrankt in Folge einer Fütterung mit Lagerbierschlempe, v. Arno Aé 144, 72.
Kupfer, ein Reagens auf dass., n. Bellamy 141, 256.

L.

Labradorleberthran, analysirt von Karl Schaper 141, 121.
Lagerbierschlempe, Erkrankung von Kühen in Folge Fütterung mit solcher Schlempe, von Arno Aé 144, 72.
Lamscheider Mineralquelle, anal. v. R. Fresenius 143, 148.
Leberthran aus Labrador, analys. v. K. Schaper 141, 121.
Leberthranrahm 143, 179.

Digitized by Google

Legumin, Zersetzungsproducte desselben beim Kochen mit Schwefelsäure, nach H. Ritthausen 144, 86.
Leichtentzündliche Mischungen 143, 60.
Leuchten von gekochtem Kabeljau, nach E. Scheitz 143, 147.
Licht, neues, für photographische Zwecke 143, 59.
— Wirkung desselben auf citronensaures Eisenoxyd-Chinin, nach Wood 141, 83.
— Wirkung dess. auf Jodsilber nach Blass jun. 143, 1.
— Zersetzungen durch dasselbe, n. Tyndall 143, 58.
Luft, ihre Einwirkung auf Wunden, nach Tyndall 142, 269.
Luteïn, nach Thudichum 143, 165.
Lymphe von Menschen und Kühen 141, 93.

M.

Maikäfer u. Engerlinge 143, 184.
Mandelöl zu bleichen 143, 178.
Magnesit, Nickelgehalt desselben, nach Polek 141, 250.
Magnetisch. Eisenoxyd-oxydul und dessen Salze, n. Lefort 141, 253.
Manganbraun, von H. Ludwig 143, 101.
Manganeisen 144, 265.
Manganhaltiger Alaun u. manganhaltiges Bittersalz vom Boschjemansfluss, v. H. Ludwig 143, 97.
Manganhyperoxyd, Regeneration desselben 142, 265.
Manganmineralien, Mittheilung von Analysen solcher, v. H. Ludwig 143, 194.
Manganoxydul, schwefelsaures, n. Mahla 141, 253.
Manganspath aus dem Nassauischen, von H. Ludwig 143, 194.
Manna, histor. Notizen über dieselbe, v. Daniel Hanbury 142, 80.
— künstliche 143, 178.
Mannasorten des Orients, n. A. Haussknecht 142, 244.
— Bestandtheile derselben, von H. Ludwig 143, 32.
— von Demselben 144, 71.
Mannit, Verhalten desselben zu alkal. Kupferoxydlös. n. Scheibler 141, 169.
Maté 141, 178.
Melaphyr- und Porphyrgesteine, ihre angebl. Flora und Fauna, nach Jenzsch 141, 86.
Melonensaft, Süssstoffe darin, nach Commaille 143, 66.
Metalle, edle, ihre Abfuhr nach Asien 141, 257.
Metalllegirungen und ihre Anwendung nach Matthiessen 141, 251.
Methylaether, nach Richardson 144, 185.
Milchgenuss verhütet Bleivergiftung, nach Didierjean 143, 177.
Mineralausbeute in Grossbritannien 144, 80.
Mineralquellen, arsenhaltige, zu Bagnères d. Bigorre, nach de la Garde 143, 77.
— von Lamscheid, analysirt von R. Fresenius 143, 148.
Mineralwasser, Augustaquelle in Ems, analys. von R. Fresenius 143, 275.
Mitglieder-Verzeichniss und Generalrechnung d. Norddeutschen Apotheker-Vereins für 1869 143, zu S. 96 (48 Seiten).
Morphium-Lösung für hypodermale Einspritzungen, n. Martindale 143, 172.
Moschus, Arzneien mit demselben nach Lailler 141, 90.
Motten, Naphtalin gegen dieselben 143, 171.
Mutterkorn, analysirt von J. B. Ganser 144, 195.

N.

Nahrungs- und Arzneipflanzen der Indianer Nordwestamerikas, nach Brown 141, 272.
Naphtalin gegen Motten 143, 171.
Napthylamin, nach Ballo 144, 82.
Narceïn, Verhalten gegen Jod, n. W. Stein 141, 172.
Natron, unterschwefligsaures, dessen Bildung bei Darstell. des Schlippeschen Salzes v. H. Ludwig 144, 107.

Digitized by Google

Natronaluminat. 144, 265.
Nectandra Rodiaei, Greenheart, Bebeeruholz, Alkaloïde in demselben, nach Maclagan u. Gamgee 141, 171.
Nelkenöl zu prüfen, n. Flückiger 144, 113.
Nickelgehalt des Magnesits nach Polek 141, 250.
Nickelmünze, analysirt von W. Flight 144, 269.
Nitroglycerin, nach Jouglet 144, 81.
Nordwest-Amerkanische Indianer, ihre Arznei- und Nahrungspflanzen, nach Brown 141, 272.
Nussbaum-Holz 143, 182.

O.

Octylalkohol, nach Silva 141, 262.
Oele, aetherische und fette, zu prüfen, nach Flückiger 144, 120.
—, fette, medicinische, Darstellung mittelst C^2S^4, nach Lefort 142, 258.
— fette, zu bleichen 143, 178.
—, fette, zu entdecken, n. Warren 143, 65.
Opium, amerikanisches, analysirt von William Procter 142, 237.
— und dessen Alkaloïde, ihre Wirkung auf Vögel, nach Wier Mitchell 143, 173.
Opiumbasen, nach O. Hesse 142, 1.
Opiumesser, englische, nach de Quincey 141, 91.
Opiumextract, wässriges, von E. Schwabe 142, 241.
Opium-Gewinnung in Würtemberg 143, 72.
Opuntia, ägyptische, n. O. Popp 143, 145.
Osmiumamid, nach Schering 144, 162.
Oxals Kalk, physiolog. Bedeutung dess. in den Pflanzen, nach Arno Aé 141, 140.
Ozonbildung bei lebhafter Verbrennung, nach J. Schnauss 142, 193.

P.

Palisanderholz 143, 182.
Paraffin, Oxydationsproducte desselben, nach Gill und Meusel 143, 64.
Paraguay, die Regierung von, und der Maté 141, 177.
Paricin, von Oswald Hesse 142, 235.
Paricin, Pelosin, Buxin, Bebeerin, nach Flückiger identisch 141, 97.
Patellarsäure, n. C. H. Weigelt 144, 83.
Paytin, von Oswald Hesse 142, 234.
Pelosin, Paricin, Bebeerin und Buxin, nach Flückiger identisch 141, 97.
Pepsin, flüssiges, n. E. Scheffer 143, 164.
Pepsinessenz, von Liebreich, nach Schering 144, 162.
Perubalsam, n. Delafontaine und Kachler 141, 260.
— von E. Schwabe 142, 242.
— von Kraut 141, 113.
Petroleum, von Blass 141, 50.
Pfefferminzanpflanzungen i. westl. Nordamerika, Unkräuter derselben, nach Joh. M. Maisch 142, 252.
Pferdedarmstein, Analyse eines solchen, veröffentlicht v. H. Ludwig 143, 136.
Pflanzen, Wirkung d. Chloroforms auf dieselben 143, 279.
Pharmacie in Canada 143, 166.
Phenolsulfosaures Kupfer- und Zinkoxyd, nach C. Schacht 143, 28.
Pfeilgift der westafrikan. Neger nach Beigel 141, 92.
Phosgen aus Chloroform, n. Emmerling und Leuggel 141, 158.
Phosphate in Südcarolina 141, 74.
Phosphor, schwarzer, n. Blondlot 144, 172.
Phosphorgehalt des Schmiedeeisens und Stahls, nach Paul 141, 255.

Phosphorige Säure, ihre Nachweisung in der officinellen Phosphorsäure, nach Rieckher 144, 1.
Phosphors. Kalk, von Petersen 142, 71.
Phosphorsäure, officinelle und Nachweisung der phosphor. Säure in derselben nach Rieckher 144, 1.
Phosphoruntersuchung, Buttersäure stört die Aufsuchung des Phosphors in gerichtlichen Fällen 143, 76.
Phosphor-Vergiftung 143, 75.
Phosphorwasserstoff, nach R. Mahn 141, 49.
Pillen mit Kreosot 143, 171.
Pillenmaschine von Bushby 141, 269.
Platin aus Lappland 144, 183.
Porphyre und Melaphyre, ihre angebliche Fauna und Flora, nach Jenzsch 141, 86.
Preis-Aufgabe, pharmacognost.-chemische 142, 96.
Preis-Ausschreiben des Vereins zur Beförderung d. Gewerbfleisses in Preussen 142, 288.
Preisfrage der Hagen-Bucholzschen Stiftung für 1869—1870 144, 193.
Propionsäure, nach Barré 141, 260.
Pulverine (Appert'sches Klärpulver) 143, 66.
Pyrogallussäure; giftige Wirkungen derselben, n. Personne 141, 180.

Q.

Quecksilberchlorid - Chlornatrium und seine therapeut. Anwendung von Jul. Müller 144, 9.

R.

Ranzigwerden der Butter, nach E. Pfeiffer 143, 145.
Regeneration von Braunstein (Manganhyperoxyd) 142, 265.
Resina Jalapae, n. E. Schwabe 142, 161.
Revaccination, nach Danet 141, 93.
Rhamnusbeeren, Farbstoff derselben, nach Stein 142, 76.
Rhinanthin, von H. Ludwig 142, 199.
Ricinuscultur in Nordamerika 142, 267.
Ricinussamen, ägyptische, drastische Eigenschaften derselben, n. O. Popp 143, 143.
Roheisen, Schwefel desselben zu bestimmen, nach W. Gintl 144, 178.
Rosanilin (Fuchsin), Arsengehalt nach Rieckher 142, 58.
Rübenzuckerfabrikation, nach H. Boehnke-Reich 142, 108.

S.

Safrancultur, französische 141, 84.
Salicin im schwefels. Chinin aufzufinden, nach Sondén 142, 262.
Salpetersäureanhydrid, Darstellung desselben, nach Odet und Oignon 144, 73.
Salpetersaures Silberoxyd, Darstellung, von Mierzinsky 141, 193.
Salpetrigs. Amyläther, nach Schering 144, 160.
Salz aus Thüringen, analysirt von H. Ludwig 143, 20.
Salzsäure, bromhalt., n. Wittstein 144, 262.
Sandelholz, Analyse v. H. Weidel 143, 159.
Sanguinarin, von Naschold 143, 69.
Sassafrasöl und Sassafrasrinde als Gegengifte 143, 78.
Sauerstoffgas aus atm. Luft mittelst Baryt, nach Gondolo 142, 70.
Sauerstoffgas-Bereitung bei gewöhnl. Temperatur, n. Boettger 141, 247.
Sauerstoffgas, wohlfeile Darstellung desselben 144, 73.
Schankstätten, fahrbare für Selters- und Sodawasser, von A. Gressler 142, 288.

Digitized by Google

Schlangenbiss, Injicirung von Ammoniak führt z. Heilung 143, 79.
Schlipp'sches Salz, bei dessen Darstell. bildet sich unterschwefligsaures Natron, v. H. Ludwig 144, 107.
Schmiedeeisen u. Stahl, Phosphorgehalt derselben, nach Paul 141. 255.
Schwefel, Löslichkeit in Königswasser, nach Lefort 141, 77.
Schwefelantimon in d. Moldau, nach Gramski 141, 76.
Schwefelbestimmung, Kohlenstoff- u. zugl. schwefelhatiger Verbindungen 144, 78.
Schwefel in Roheisen zu bestimmen, nach Gintl 144. 78.
Schwefelkohlenstoff, fester, nach O. Wartha 143, 62.
Schwefellager in Louisiana, n. E. W. Hilgard 144, 75.
Schwefelgewinnung in Italien 141, 247.
Schwefelige Säure in d. Bierbrauerei anwendbar, nach Branes 144, 76.
Schwefelkiese, ihre Prüfung, n. J. Kolb 142, 73.
Schwefelkohlenstoff zur Darstellung medic. fetter Oele, nach Lefort 142, 258
Schwefellager in Californien 144, 262
Schwefelsäure auf C^2Cl^4 einwirkend, nach Schützenberger 144, 270.
Schwefelsäure-Destillation, neuer Apparat dazu, n. Cotelle 141, 249.
Schwefels. Kali und Gyps, nach Schott 144, 263.
Schwefels. Manganoxydul, n. Mahla 141, 253.
Seidelbastfrüchte, analysirt v. Arthur Casselmann 143, 198.
Seife, Aussalzen ders., n. Oudemans 144, 270.
— für d. Defectar, nach Facilides 141, 139.
— Kali-Natron, nach Oudemans 144, 270
Selters- und Sodawasser, fahrbare Schankstätten für dieselben, nach A. Gressler 142, 288.
Siedende Flüssigkeiten, ihr Stossen zu verhindern, n. Müller und Schumann 143, 59.
Silber aus photograph. Silberbädern abzuscheiden, nach Robinson 142, 75.
Silberbestimmung, n. Stas 143, 62.
Silberjodid, von Jul. Schnauss 144, 16.
Silbersalze, von Stürenburg 143, 12.
Silber, Verbindung dess. mit Gold. von Kongsberg, n. Hiortdahl 141, 257.
Silberoxyd, salpeters., Darstellung, nach Mierzinsky 141, 193'
Silicate, ihre Constitution 141, 161.
Silicatgesteine, Einfluss des Wassers auf dieselben, nach A. Cossa 142, 70.
Siliciumwasserstoff, nach R. Mahn 141, 49,
Silphium, nach Lescher 141, 271.
Sodawasser, fahrbare Schankstätten für dasselbe, v. A. Gressler 142, 288.
Sonnenlicht, dessen Wirkung auf Chlor u. absolut. Alkohol, n. Franz und Streit 143, 157.
— Wirkung desselben auf das Chlorsilber, nach Morren 141, 165.
Spectrummikroskop, zur Ermittelung von Verfälschungen, nach Sorby 143, 148.
Spectralanalyse, ihre Anwendung in der Pharmacie, n. Stoddart 141, 263.
Spectroscop, Unterscheidung animalisch. u. vegetabil. Farbstoffe, v. Koehler 141, 147.
Stärkemehl, Substitutionsproducte desselben, nach Schützenberger 144, 188.
Stahl u. Schmiedeeisen, Phosphorgehalt derselben, nach Paul 141, 255.
Stahlbereitung, eine amerikan. Methode ders. 144, 177.
Stahlquelle von Wassenach im Brohlthale, analysirt von Fresenius 142, 69.

Stanniol zur Conservirung von Citronen etc. 143, 170.
Steinkitt 143, 183.
Steinkohlen, Farbstoffausbeute aus denselben 144, 82
Stibium sulfur. aurant., nach Wurtz 144, 171.
Stickgas 143, 60
— nach Berthelot und Knapp 144, 261.
Stickoxydulgas 143, 60.
Stossen siedender Flüssigkeiten zu verhindern, nach Müller und Schumann 143, 59.
Strontium, Darstellung, nach B. Franz 144, 77.
Strychnin, ein neues Reagens auf dasselbe, nach Sonnenschein 143, 252.
Substitutionsproducte d. Cellulose, des Amylon, Gummis und Zuckers, nach Schützenberger 144, 185.
Sulfocarbolsaures Kupferoxyd, Natron und Zinkoxyd, n. Schering 143, 24.
Sulfophenols. Kupfer- u. Zinkoxyd, nach C. Schacht 143, 28
Sulfur stibiat. aurant., nach Wurtz 144, 171.
Sumach 144, 190
Süssstoffe des Melonensaftes, nach Commaille 143, 66.
Syrup. Ferri jodati, nach Porter 143, 168

T.

Tabaksbau 144, 190.
Talgschmelzen, Apparat hierzu, mit Abbild. v. H. Vohl 144, 256,
Tampons aus Badeschwamm 143, 172.
Tannin, Darstellung, nach Oscar Rothe 142, 232.
Tennessee-Guano 143, 183.
Terpenthinöl gegen Phosphor-Vergiftung 143, 75.
— tödtl. Vergiftung durch dass., n. Ph. Miall 142, 270.
— von seinem üblen Geruche zu befreien, nach Gumer 144, 189.
Thee, japanischer 141, 270.
Theïn und Caffeïn, n. Leven 141, 176.
Theerfarben, schädlicher u. giftiger Einfluss derselben, nach H. Eulenberg und H. Vohl 143, 255.
Thierkohle, Ersatz für dieselbe, nach Facilides 141, 139.
Topicum zum Verbinden von Wunden, nach Foucher 141, 89.
Traubenzucker-Bestimmung, n. Liebig 144, 187.
Traubenzucker, Zersetzung desselben durch starke Basen 142, 160.
Trepang 143, 281.
Trüffeln 144, 190.

U.

Unkräuter in den westl. Pfefferminzanpflanzungen Nordamerikas, nach Joh M. Maisch 142, 252.
Unterschwefligsaures Natron, dessen Bildung bei Darstellung des Schlippe'schen Salzes, v. H. Ludwig 144, 107.

V.

Vaccination und Revaccination, nach Danet 141, 93.
Vacciniin, nach E. Claassen 144, 167, 248.
Verbandpflaster von Lister, n. Schering 144, 161.
Verdauungsfermente, ihre Löslichkeit im Glycerin 141, 176.
Vergiftung durch Corallin, nach Tardieu 141, 182.
— des Foetus, nach Clouet 141, 183.
Vesicatorien, Beihülfe dazu 141, 90.
Vesicatorium, cantharid-saures Kali 143, 178.
Vierfach-Bromkohlenstoff, nach Bolas und Groves 144, 185.

W.

Wachs, Carnaubawachs 142, 84.
— Prüf. n. Kletzinsky 142, 260.
Wachsstockfarben, nach Julius Müller 143, 55.
Wad, n. H. Ludwig 143, 101.

Wallnussholz 143, 182.
Waschkrystall, englischer Patent-, nach Arno Aé 142, 162.
Waschmehl, nach Reichardt 141, 72.
Waschmittel, nach Reichardt 141, 72.
Waschpulver, nach Reichardt 141, 72.
Wassenacher Stahlquelle, analysirt von Fresenius 142, 69.
Wasser, Augustaquelle in Ems, analysirt von R. Fresenius 143, 275.
— dessen Einfluss auf Silicatgesteine, nach Cossa 142, 70.
— Entdeckung kleiner Mengen dess. im Aether, nach J. Romeï 143, 158.
— trübes, zu reinigen, nach Gunning 143, 153.
— von Lamscheid, analysirt von R. Fresenius 143, 148.
— von Wassenach im Brohlthale (Stahlquelle), analys. von Fresenius 142, 69.
Wasseranalysen v. W. L. Richter, berichtigt von Dr. H. Vohl 144, 277.
Wasserglas, Reactionen desselben, nach Flückiger 144, 97.
Wasserstoffhyperoxyd, nach Kletzinsky 142, 263.
— in der Atmosphäre 143, 277.
Wein, diuretischer, nach Trousseau 141, 88.
Weinstein, Bleigehalt desselben, nach H. Ludwig u. A. Steudemann 143, 111.
Wismuth, n. Wood 141, 163.
Wohlgeruch, eine Quelle desselben 141, 178.
Wunden, Einwirkung der Luft auf dieselben, nach Tyndall 142, 269.
Würtembergisches Opium, nach J. Jobst 143, 72.

Z.

Zinkoxyd, Einfluss desselben und seiner Verbindungen auf d. Vegetation, nach M. Freitag 143, 278.
Zinnchlorür, n. Bettendorff ein Reagens auf Arsen, mitgetheilt von Weppen 143, 110.
Zinnober, natürlicher auf Borneo 143, 62.
Zucker, Substitutionsproducte desselben, nach Schützenberger 144, 185.
Zuckersäfte, Producte d. alkohol. Gährung derselben, n. Is. Pierre und Ed. Truchot 143, 156.
Zwetzschen, weisser Ueberzug der getrockneten ist Krümelzucker, n. H. Ludwig 143. 53.

II. Literatur und Kritik.

Arendt, Rudolf, Lehrbuch der anorgan. Chemie, Krit. von H. Ludwig 142, 179.
Bekanntmachung, betreffend die Prüfung der Aerzte, Apotheker etc. 141, 192.
José M. Benites Principios para la materia medica del Pais (Venezuela, Caracas). Angez. von E. Hallier 144, 283.
O. Berg, pharmaceutische Waarenkunde, bearbeitet v. A. Garke, Krit. von E. Hallier 141. 94.
Bibliographischer Anzeiger für Pharmaceuten, v. H. Ludwig 141, 280.
Birnbaum, Leitfaden der chem. Analyse für Anfänger, Krit. von Wilbrand 141, 277.
O. Brefeld, Dictyostelium mucoroïdes, Krit. von E. Hallier 143, 95.
Casselmann, W., Leitfaden für den wissenschaftlichen Unterricht in der Chemie, Krit. v. R. Kemper 142, 184.
Casselmann und Frederking, Lehrbuch der gesammten Pharmacie und ihrer Hülfswissenschaften, Krit. von Hirschberg 143, 86.

Digitized by Google

Dr. Dietrich's (in Jena) Herbarium pharmaceuticum, angez. von Dr. R. Mirus 142, 192.
Duflos, A., chem. Apothekerbuch 5. Bearb., Krit. von H. Ludwig 141, 185.
Fritz Elsner, Grundriss der pharmaceutischen Chemie, gemäss der modernen Ansichten, Krit. von H. Ludwig 142, 273.
L. Elsner, die chem.-techn. Mittheilungen des Jahres 1868 – 1869, angez. von H. Ludwig 142, 281.
Frank, Pflanzentabellen, Krit. von Hallier 141, 279.
Philipp Fresenius, das Grammengewicht und seine Anwendung in der ärztl. Praxis, angez. von H. Ludwig 143. 282
R. Fresenius, Anleitung zur qualit. chem. Analyse, 13. Aufl 142, 95.
— Anleitung zur qualität. chem Analyse 143, 192.
A. Geuther, kurzer Gang in der chem. Analyse, 2. Aufl., angez. v. H. Ludwig 142, 91.
Leopold Gmelins, organ. Chemie Schluss 144, 284,
H. Hager, Mikroskop. 3. Aufl. Krit von Hallier 144, 282.
H. Hager's Untersuchungen, angez. von H. Ludwig 143. 283.
Hager u. Jacobson's Industrieblätter 1870, angez. v. H. Ludwig 141, 192.
Henckel, Naturproducte und Industrie-Erzeugnisse im Welthandel, Krit. von E. Hallier 141, 95, 273.
Henkel, Jaeger und Staedel, die Elemente d. Pharmacie, angez. von H. Ludwig 143, 283.
A. W. Hofmann, Gedächtnissrede auf Thomas Graham, angez. von H. Ludwig 142, 85.
A. u. Th. Husemann, die Pflanzenstoffe 143, 96.
— die Pflanzenstoffe in chem phys. pharmakol. u. toxikolog Hinsicht, Krit. von E. Hallier 144, 282.
Liebig, Justus v., Ueber Gährung, über Quelle der Muskelkraft und Ernährung 142, Umschlag.
H. Ludwig's neue Bearbeitung u. C. Marquart's Lehrbuch der Pharmacie, angez. von Hirschberg 143, 86.
Maisch, Gesetzentwurf, die Ausübung der Pharmacie etc. zu regeln, angez. von L. Hoffmann 141, 190.
F. A. Miquel, Cinchonae spec. quibusd., Krit. von Flückiger 143, 88.
Fr. Mohr, Lehrbuch der chem. analyt. Titrirmethode 142, 95.
Mohr, Lehrbuch der analyt. Titrirmethode, angez. v. H. Ludwig 143, 283.
A. Neumann, die Erkennung des Blutes bei gerichtl. Untersuchungen, Krit. von H. Ludwig 142, 279.
Nowacki, A., Unters. über das Reifen des Getreides 142, 94.
— Anton, Untersuchung über das Reifen des Getreides 144. Umschlag.
Fr. Jul. Otto und Robert Otto, Anleitung zur Ausmittelung der Gifte, 4. Aufl 144, Umschlag.
A. Payen's Handbuch der techn. Chemie, bearb. von Stohmann u. Engler, angez. v. H. Ludwig 143, 81.
Pharmakopöe der Ver. Staaten, angez von Hoffmann 141, 275.
Quandt u. Händel, Polytechnische Bibliothek, angez. v. H. Ludwig 142. 286.
Quaritzius und N. Graeger, Künstliche Darstellung aller gangbaren mussirenden Getränke, angez. von H. Ludwig 143, 283.
Rabenhorst, Kryptogamenflora, die Flechten, angez. von Hallier 143, 95.
— Kryptogamenflora, Abtheil, der Flechten, angez. v. H. Ludwig 143, 283.
W. L. Richter's Wasseranalysen, Berichtigung derselben, von Dr. H. Vohl 144, 277.
Schmoller, G, Zur Geschichte d. deutschen Kleingewerbe 142, 95.
Schneider u. Vogl, Commentar zur österreich. Pharmacop., angez. von H. Ludwig 143, 283.

Moritz Seubert, Lehrbuch d. gesammten Pflanzenkunde, angez. v. H. Ludwig 143, 283.
Franz Schulz, Botan. Kalender für Norddeutschland, angez. v. Hallier 143, 93.
Städeler, Leitfaden für die qualit chem. Analyse, angez. von H. Ludwig 142, 91.
Stoeckhardt, Schule der Chemie, 16. Auflage 142, 192 (Umschlag).
Adolph Strecker, Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie für 1868, angez. v. H Ludwig 143, 283.
Strohecker, Antwort auf die Kritiken E. Hallier's über Strohecker's Repetitorium der Botanik und system. Anleitung zu botan. Excursionen 144, 94.
Verhandlungen des naturhistor. Vereins der preuss. Rheinprovinz und Westphalens, angez. von Dr. Loehr 143, 185.
G. Weidinger, Waarenlexikon d. chemischen Industrie, Krit. v. H. Ludwig 142, 187.
J. Wiesner, Gummiarten, Harze und Balsame, Krit. v. E. Hallier 141, 274.
H. Will, Anleitung zur chem. Analyse und Tafeln zur qualitat. chem. Analyse, 8. Aufl., angez. von H. Ludwig 142, 90.
G. C. Wittstein, Grundriss der Chemie, 2. Aufl., Krit. v. H. Ludwig 142, 92.
G. C. Wittstein's Taschenbuch der Geheimmittelkunde, 3. Aufl., angez. von W. Danckwortt 144, 283.
E. Wolff, kurze Anleitung zur qualitat. chem. Untersuchung anorg. Stoffe, angez. von H. Ludwig 142, 91.

III. Autorenregister.

A.

Adrian, Bromkalium 142, 257.
Aé, Arno, über Chlorophyll 142, 163.
— Erkrankung von Kühen in Folge ihrer Fütterung mit Lagerbierschlempe 144, 72.
— Haarbalsam u. engl. Patentwaschkrystall 142, 162.
— physiolog. Bedeutung des in den Pflanzen vorkommenden oxalsauren Kalks 141, 140.
Alsberg, J. in Arolsen (F. Waldeck) sucht eine gute Vorschrift zur techn. Bereitung von feinstem Carmin und Chromroth gegen hohe Bezahlung zu erwerben 143, 192.

B.

Baggs u. Braby, Gewinnung von Ammoniak aus dem Gaswasser mit Hülfe eines Luftstromes 144, 261.
Baillon, über die Aloë 144, 87.
Ballo's Fabrikation des Naphtylamins 144, 82.
Bangel u. Schmitt, Kaufgesuch der Annalen der Chemie u. Pharmacie 143, 96.
Barré, Propionsäure 141, 260.
Baudrimont, Stanniol zur Conservirung von Citronen 143, 170.
Baudrimont, E., Verfälschung v. Cochenille 142, 268.
Beigel, H., das Pfeilgift der westafrikanischen Neger 141, 92.
Bellamy, ein Reagens auf Eisen und Kupfer 141, 256.
Bender, das Mineralwasser von Lamscheid 143, 148.
Berlandt, Einwirkung des Chlors auf Alkohol 144, 112.
— über Ferrum oxydatum dialysatum 144, 9.
Berthelot, Darstellung von Stickgas 144, 261.
— Trennung der amorph. Kohlenstoffarten von d. Graphitarten 141, 162.

Besse, v. u. Roussin, Buttersäure stört die Auffindung des Phosphors in gerichtl. chemisch. Fällen 143, 76.
Bettendorf, künstl. Bildung von Graphit 144, 79.
Bettendorff, Reagens auf Arsen 143, 110.
Bidart, Wirkung d. Corallins auf die menschl. Haut 141, 181.
Blass, J. C. jun., über das amerikanische Petroleum 141, 50.
Blass jun., Wirkung des Lichtes auf Jodsilber 143, 1.
Blondlot, schwarzer Phosphor 144, 172.
Bobierre und Herbelin, über Kalium bromatum 141, 249.
Boettger, Alkannin ein Reagens auf Alkalien 144, 271
— Bereitungsweise reinen Sauerstoffgases 141, 247.
Bolas und Groves, der Vierfach-Bromkohlenstoff 144, 185.
Boussingault, Bestimmung des Kohlenstoffes im Gusseisen, Stabeisen und Stahl 144, 266.
Braby u. Baggs, Ammoniak-Gewinnung 144, 261.
Branes, Anwendung der SO^2 in der Bierbrauerei 144, 76.
Bornemann, über die angeblichen Entdeckungen von Pflanzen und Thieren in Melaphyr- u. Porphyrgesteinen, von Jenzsch 141, 86.
Bourgoin, Ed., Electrolyse der Alkaloïde 143, 160.
Brown, Vegetabilien, welche die Indianer Nordwest-Amerikas als Nahrungs- und Arzneimittel benutzen 141, 272.
Buchner, L. A., über bleiglasirtes irdenes Küchengeschirr 142, 100.
Burckhard, Paul, Broncering aus einem heidnisch. Grabe bei Tirschneck, nahe bei Camburg 142, 161.
Buschby's Pillenmaschine 141, 269.

C.

Calieu, über Extract Chinae 141, 265.
Campbell, Darst. flüssig. Extracte 141, 264.
Campbell's Fluid-Extracte 143, 167.
Casselmann, Arthur, chemische Untersuchung der Früchte des Seidelbasts (Daphne Mezereum) 143, 198.
Caventou und Willm, Oxydationsproducte d. Cinchonins 143, 67.
Christ, H., über Catha edulis 141, 67.
Claassen, E. Vacciniin 144, 167, 248.
Clouet, F., Vergiftung des Foetus 141, 183.
Commaille, die Süssstoffe des Melonensaftes 143, 66.
Cossa, A., Einfluss des Wassers auf Silicatgesteine 142, 70.
— — Lös. des kohlens. Kalks in kohlens. Wasser 142, 71.
Cotelle, neuer Apparat für die Destill. der Schwefelsäure 141, 249.

D.

Danckwortt, W., Karte d. Norddeutschen Apotheker-Vereins 143, zu S. 284.
Danet, Vaccination und Revaccination 141, 93.
Daube, F. W., Curcumin 144, 188.
Daubrée, Zersetzung d. Feldspäthe durch Reibung 141, 87.
Debray, Zersetzung der Eisenoxyd-Salze 144, 179.
Debus, über die Fortschritte der Chemie 141, 239.
Delafontaine u. Kaehler, über den Perubalsam 141, 260.
Deville, H. und Fizeau, physik. u. chem. Eigenthüml. d. Jodsilbers 141, 166.
Didierjean, Milch verhütet Bleivergiftung 143, 177.
Dietrich's, Dr., Herbarium pharmaceuticum 142, 192.
Dreykorn, F. u. E. Reichardt, über den farbigen Gerbstoff des Erlenholzes (den Erlenfarbstoff) 142, 215.
Duffield, Fluid-Extracte 141, 265.
Dupré und Faivre, Gase im Maulbeerbaum uud in d. Weinrebe 142, 178.

E.

Elliot, Bestimmung des Kohlenstoffs im Eisen 144, 78.
Emmerling und Leuggel, Darstellung von Phosgen aus Chloroform 141, 258.
Ende, Carl am, und H. Ludwig, brasilianisches Arrowroot 144, 168.
— —, Cortex Esenbeckiae und ihre Bestandtheile 143, 112.
Enz, Extr. Physostigm. venenos. spirituos. 141, 266.
Eulenberg, H. und H. Vohl, über Brodvergiftung 144, 250.
— Schädl. und giftiger Einfluss der Theerfarben 143, 255.

F.

Facilides, Ersatz f. Thierkohle und Seife für den Defectar 141, 138.
Faivre und Dupré, Gase im Maulbeerbaum u. in der Weinrebe 142, 178.
Ferrand, giftige Wirkungen der Arnica 141, 179.
Fizeau u. H. Deville, phys. und chemische Eigenthüml. des Jodsilbers 141, 166.
Flight, W., Nickelmünze 144, 269.
Flückiger, F. A., Beitrag zur Kenntniss der Aconitalkaloïde 141, 196.
— über Catha edulis 141, 71.
— Identität von Bebeerin, Buxin, Paricin und Pelosin 141, 97.
— Kritik v. F. A. Miquel's de Cinchonae speciebus quibusdam adjectis iis, quae in Java coluntur 143, 88.
— Prüf. äth. und fetter Oele 144, 120.
— Prüfung des Bittermandel- und Nelkenöls 144, 113.
— Reactionen des Wasserglases 144, 97.
— und H. Ludwig, Pharmacognost. chem. Preisaufgabe 142, 96.
Foucher, Topicum zum Verbinden von Wunden 141, 89.
Franz, B, Darst. von Strontium 144, 77.
Franz und Streit, Einwirk. von Chlor auf absolut. Alkohol im Sonnenlichte 143, 157.
Freitag, M., Einfluss des Zinkoxyds u. seiner Verbindungen auf die Vegetation 143, 278.
Fresenius, R., Analyse d. Augusta-Quelle im Bad Ems 143, 275.
— Analyse der Mineralquelle von Lamscheid 143, 148.
— Stahlquelle von Wassenach im Brohlthale 142, 69.
Froelich, O. und A. Geuther, die flüchtigen Säuren des Crotonöls 144, 239.

G.

Gamgee, Zerfallen des Chloralhydrats im lebenden Organismus 143, 172.
— und Maclagan, über d. Alkaloïde d. Holzes v. Nectandra Rodiaei, Bebeeruholz, Green-heart 141, 171.
Ganser, J. B., Mutterkornanalyse 144, 195.
Garde, de la, arsenhaltige Mineralquellen zu Bagnères de Bigorre 143, 77.
Geuther, A., flüchtige Säuren des Crotonöles 142, 196.
— und O. Froelich, die flüchtigen Säuren des Crotonöles 144, 239.
Gill und Meusel, Oxydationsproducte des Paraffins 142, 64.
Gintl, W., Bestandth. der Blätter v. Fraxinus excelsior 142 77.
Gintl, F. W., Bestandth. d. Harzes von Ferreira spectabilis, Fr. Allem. Leguminosae, VIII. Dalbergieae 141, 173.
Gintl, W., Bestimmung des Schwefelgehalts des Roheisens 144, 178.
Gondolo, Bereitung von Sauerstoffgas aus atmosph. Luft mittelst Baryt 142, 70.
Gore Fluorwasserstoffsäure 144, 74.
Graebe u. Liebermann, künstl. Krappfarbstoff 143, 180, 182.
Gramski, Schwefelantimonkegel in der Moldau 141, 76.
Groves und Bolas, der Vierfach-Bromkohlenstoff 144, 185.

Gumer, Terpenthinöl von seinem üblen Geruche zu befreien 144, 189.
Gunning, trübes Wasser zu reinigen 143, 153.

H.

Hager, H., Blei in Ferrum pulveratum 143, 61.
Hallier, Anzeige der Werke von Franz Schulz, botan. Kalender 143, 93,
von Brefeld, Dictyostelinm mucoroïdes 143, 94,
und Rabenhorst's Flechten 143, 95.
— E., Kritiken über Werke von O. Berg u. Henkel 141, 95.
— E., Kritiken über Werke von Henkel 141, 273,
Frank 141, 279,
u. Wiesner 141, 274.
Halloway, Aufbewahrung von Kräuterpulvern 141, 268.
Hanbury, Daniel, Historische Notizen über Manna 142, 80.
Hausknecht, A., Mannasorten des Orients 142, 244.
Henniger u. Tollens, neue Bildung von Allylalkohol 144, 184.
Herbelin u. Bobierre, über Kalium bromatum 141, 249.
Hesse, Oswald, Opiumbasen 142, 1
— Paytin 142, 234.
— Paricin 142, 235.
Hilgard, E. W., Schwefellager in Louisiana 144, 75.
Hirschberg, Anzeige der Lehrbücher der Pharmacie v. Casselmann u. Frederking und von Hallier u. H. Ludwig 143, 86, 88.
Hirzel u. Pollack, Glycerinkitt 144, 81.
Hoehn, H., Analyse eines Peruguanos 143, 241.
Höhn, Heinrich, Darstellung und Constitution des Hyoscyamins und anderer in Semen Hyoscyami vorkommenden Stoffe 141, 215.
Hoffmann, L., Anzeige von Maisch's Gesetsentwurf, um die Ausübung der Pharmacie etc. zu regeln 141, 190.
Hoffmann, Anzeige der Pharmacopöe der vereinigten Staaten von Nordamerika, 4te zehnjährige Revision 141, 275.
Hiortdahl, Verbindung d. Goldes mit Silber von Kongsberg 141, 257.
Husemann Aug., Cytisin 144, 274.

J.

Jassoy, L. W., Anwendung des reinen Dextrins zur Bereitung trockner narkotischer Extracte 144, 236.
Jenzsch's angebl. mikroskopische Entdeckungen einer Flora und Fauna in Melaphyr- und Porphyrgesteinen, von Bornemann zurückgewiesen 141, 86.
Jobst, Jul., Opiumgewinnung in Würtemberg 143, 72.
Jouglet, Nitroglycerin 144, 81.

K.

Kaehler u. Delafontaine, über den Perubalsam 141, 260.
Kemper, R., Kritik v. W. Casselmann's Leitfaden für den wissenschaftl. Unterricht in der Chemie 142, 184.
Kletzinsky, Prüf. des Wachses 142, 260.
— Wasserstoffhyperoxyd 142, 263.
Knosp, Rud., Indulin 144, 272.
Koehler, H., spectroscopische Unterscheidung vegetab. u. animal. Farbstoffe 141, 147.
Kohlmann, Chloralhydrat 142, 159.
Kolb, J., Prüfung d. Schwefelkiese 142, 73.
Konink, de und Marquart, Bryonicin 143, 163.
Kraut, über Perubalsam 141, 113.

L.

Lailler, Darstellung der Arzneien mit Moschus 141, 90.
Lefort, Anwend. d. $C^2 S^4$ z. Darst. medic. fetter Oele 142, 258.
— Löslichkeit des Schwefels im Königswasser 141, 77.

Digitized by Google

Lefort, Magnetisches Eisenoxydoxydul und dessen Salze 141, 253.
Lefranc's Atractylsäure 143, 66.
Lescher, über Silphium 141, 271.
Leuggel und **Emmerling**, Darstellung von Phosgen aus Chloroform 141, 258.
Leven, über Caffeïn und Theïn 141, 176.
Lieben, A., Entstehung v. Jodoform und Anwendung dieser Reaction in der chem. Analyse 143, 153.
Liebermann u. **Graebe**, künstl. Darstellung der Krappfarbstoffe 143, 180, 182.
Liebig, neue Methode der Bestimmung des Traubenzuckers 144, 187.
— J. v., neue Methode der Brodbereitung 141, 79.
Liebreich's Pepsinessenz, n. Schering 144, 162.
Lister's Verbandpflaster, n. **Schering** 144, 161.
Loehr, Bericht über die Verhandl. des naturhist. Vereins der preuss. Rheinprovinz und Westphalens 143, 185.
Ludwig, H., Analyse von Manganmineralien unter Berücksichtigung etwaiger Beimengung giftiger Bestandtheile 143, 194.
— Manganbraun 143, 101.
— Analyse eines Pferdedarmsteins 143, 136.
— Anzeige von G. **Catlins** Buch: Geschlossener Mund erhält gesund 143, 95.
— Anzeige von L. **Elsner's** chem. techn. Mittheilungen des Jahres 1868—1869 142, 281.
— Anzeige v. Ph. **Fresenius**, das Grammengewicht und seine Anwendung in der ärztlichen Praxis 143, 282.
— von A. **Geuther's** kurzem Gang in der chem. Analyse 142, 91.
— Anzeige der Industrieblätter von **Hager** u. **Jacobson** 141, 192.
— Anzeige der Polytechnischen Bibliothek, **Quandt** u. **Händel** 142, 286.
— von **Staedeler's** Leitfaden für die qualit. chem. Analysen 142, 91.
Ludwig, H., Anzeige von H. **Will's** Anleitung zur chemisch. Analyse, 8te Aufl. u. dessen Tafeln zur qualit. chem. Analyse 8te Aufl. 142, 90.
— Anzeige von E. **Wolff's** kurzer Anleitung zur qualitat. chemisch. Analyse 142, 91.
— Auszüge aus A. W. **Hofmann's** Gedächtnissrede auf Thomas **Graham** 142, 85.
— über die Bestandtheile des rothen Fingerhuts (Digitalis purpurea L. Fam. Scrophularineae R. Br.) 144, 22, 127, 213.
— Bestandtheile einiger Mannasorten des Orients 143, 32.
— Bibliographischer Anzeiger für Pharmaceuten 141, 280.
— Bibliographischer Anzeiger für Pharmaceuten 143, 283.
— Bildung von unterschwefligs. Natron bei Darstellung des Schlippeschen Salzes 144, 107.
— Druckfehlerberichtigung u. Nachtrag zu einer Abhandlung über die Bestandtheile einiger Mannasorten des Orients 144, 71.
— über das Eier- und Blutalbumin aus der Fabrik von Edmund **Campe** in Obrowitz bei Brünn 142, 191.
— Glückwunsch zum 50. Jahrestage der Gründung des Norddeutschen Apothekervereins 143, 284.
— haarförmiger Alaun und manganhaltiges Bittersalz vom Boshjemansflusse 143, 97.
— Kritik von R. **Arendt's** Lehrbuch der anorgan. Chemie 142, 179.
— Kritik von A. **Duflos'** chem. Apothekerbuch 141, 185.
— Kritik von Fritz **Elsner's** Grundriss der pharm. Chemie 142, 273.
— Kritik von A. **Neumann's** Leitfaden zur Erkennung des Blutes bei gerichtl. Untersuchungen 142, 279.
— Kritik von **Stohmann's** und **Engler's** Bearbeitung von A. **Payen's** Handb. d. techn. Chemie 143, 81.

Ludwig, H., Kritik v. G. Weidinger's Waarenlexikon d. chemischen Industrie und der Pharmacie 142, 187.
— Kritik von G. C. Wittstein's Grundriss der Chemie 142, 92.
— Mittheilung der Analyse eines Peruguanos 143, 241
— über das Rhinanthin 142, 199
— Thüringer Salzproben 143, 20.
— weisser Ueberzug auf getrockneten Zwetzschen ist Krümelzucker 143, 53.
— u. Carl am Ende über brasilianisches Arrowroot 144, 168.
u. H. Müller, Analyse nachgekünstelter Kaffebohnen 144, 169.
— und A. Steudemann, quantit. Bestimmung des Bleies in bleihaltigem Weinstein 143, 111.

M.

Maclagan u. Gamgee, Alkaloïde des Holzes von Nectandra Rodiaei, Bebeeruholz, Green-heart 141, 171.
Mahla, schwefels. Manganoxydul 141, 253.
Mahn, R., über H^3P, H^3Sb und Siliciumwasserstoff 141, 49.
Maisch, John M., die Unkräuter in den westlichen Pfefferminzanpflanzungen Nordamerikas 142, 252.
Markham, die Cinchonen Neu-Granadas 141, 270.
Marquart u. de Konink Bryonicin 143, 163.
Martindale, Morphinlösung für hypodermale Einspritzungen 143, 172.
Matthiessen, Metalllegirungen u. ihre Anwendung 141, 251.
— u. Wright, über Apomorphin 141, 175.
— — Einwirkung von HCl auf Codeïn 142, 262.
— — Einwirkung der HCl auf Codeïn 143, 161.
Mecklenburg, Desinfection von Krankheitsgiften 141, 183.
Mène, Cl., Analysen von Cochenille u. Kermes 142, 269.
— Analyse des Gusseisens 144, 177.
Meusel, Ed., quant. Analys. unlösl. Jodide 143, 193.
— u. Gill, Oxydationsproducte des Paraffins 143, 64.
Miall, Philipp, tödtliche Vergiftung durch Terpenthinöl 142, 270.
Mierzinsky, Darstell v. salpeters. Silberoxyd 141, 193.
Miller u. Paul, Chloralhydrat 141, 258.
Mirus, Dr. R., über d. Herbarium pharmaceuticum von Dr. Dietrich in Jena 142, 192.
Mitchell, Wier, Wirkung des Opium und seiner Alkaloïde auf Vögel 143, 173.
Monkhofen, neues Licht für photographische Zwecke 143, 59.
Morren, Wirkung d. Sonnenlichtes auf das Chlorsilber 141, 165.
Monnier, lösl. Eiweiss 143, 160.
Müller, H. u. H. Ludwig, Analyse nachgekünstelter Kaffeebohnen 144, 169.
— u. Schumann, neues Verfahren, das Stossen siedender Flüssigkeiten zu verhindern 143, 59.
Müller, Julius, Quecksilber-Chlornatrium und seine therapeut. Anwendung 144, 9.
— Unterscheidung der geraspelten Knochen von geraspeltem Hirschhorn 141, 123.
— Wachsstockfarben 143, 55.
Musculus, über ein in Wasser unlösl. Dextrin 144, 186.
Musset, über den vermutheten Einfluss der Erdrotation auf die Gestalt der Baumstämme 141, 85.

N.

Naschold, Sanguinarin 143, 69.

O.

Odet u. Oignon, Darstellung des Salpetersäureanhydrids 144, 73.
Oudemans, Aussalzen der Seife 144, 270.

P.

Paul, Phosphorgehalt d. Schmiedeeisens u. Stahls 141, 255.
— u. Miller, Chloralhydrat 141, 258

Digitized by Google

Peckolt, Th., Agoniadin 142, 34.
Personne, J., Umwandlung des Chloralhydrats im thier. Organismus in Chloroform 142, 271.
— giftige Wirkung der Pyrogallussäure 141, 180.
— u. Roussin, Chloralalkoholat 142, 266.
Perutz, Nachweisung von Buttersäure im Glycerin und ihre Gewinnung daraus 143, 158.
Petersen, über Apatit 142, 71.
Pfeiffer, E., Ranzigwerden der Butter 143, 145.
Pièrre, Is. und Ed. Truchot, Producte der alkoholischen Gährung verschiedener Zucker-Säfte 143, 156.
Polek, Nickelgehalt des Magnesits 141, 250.
Pollack u. Hirzel, Glycerinkitt 144, 81.
Popp, O., über aegyptische Opuntia 143, 145.
— drastische Eigenschaft d. ägypt. Ricinussamen 143, 143.
Porter, Syrup. Ferri jodati 143, 168.
Preyer, Vergiftungsversuche mit wasserfreier Blausäure und Nachweis derselben im vergifteten Blute 143, 174.
Preis, Kaliumeisensulfid 144, 181.
Price's Glycerinseife und solidified Glycerine 141, 90.
Procter, William, amerikanisches Opium 142, 237.
Pusch, Th., Analyse eines gefälschten Guano's 141, 129.

Q.

Quincey, de, englische Opiumesser 141, 91.

R.

Rammelsberg, C., Constitution der Silicate 141, 161.
Reich, H. Böhnke-, Rübenzuckerfabrikation 142, 108.
Reichardt, E., Analyse v. Waschmitteln 141, 72.
— Bouillontafelmasse aus Russland 142, 51.
Reichardt, E., Ferridcyankalium 142, 48.
— Analyse vom Fleischextract 142, 55.
— E., Kesselstein 142, 160.
— E., u. F. Dreykorn, über den farbigen Gerbstoff des Erlenholzes (Erlenfarbstoff) 142, 215.
Reichardt, H., Einwirkung starker Basen auf Traubenzucker 142, 160.
Reinige, W., Jodbestimmung 142, 97.
Richardson, Methyläther 144, 185.
Rieckher, Chloralhydrat 142, 154.
— Arsen im käufl. Rosanilin (Fuchsin) 142, 58.
— die officinelle Phosphorsäure und die Nachweisung der phosphorigen Säure in derselben 144, 1.
Ritthausen, H., Zersetzungsproducte des Legumins beim Kochen mit Schwefelsäure 144, 86.
Robinson, Abscheid. des Silbers aus Silberbädern der Photographen 142, 75.
Rochleder, neuer Krappfarbstoff 143, 70.
Romeï, J., Entdeck. kleiner Mengen von Wasser im Aether 143, 158.
Rothe, Oscar, Darstellung des Tannins 142, 232.
Roussin u. von Besse, Buttersäure stört die Auffindung des Phosphors bei gerichtl.-chemisch. Untersuchungen 143, 76.
Roussin u. J. Personne, Chloral-Alkoholat 142, 266.

S.

Schacht, C., phenolsulfosaures Kupferoxyd, — Zinkoxyd 143, 28.
— Zersetzbarkeit des aus Chloralhydrat bereiteten Chloroforms durch Licht und Luft 143, 28.
Schaeffer, L., über krystall. Algarothpulver u. Antimon-oxychlorür 141, 164.
Schaper, Karl, über Labradorleberthran 141, 121.
Scheffer, E., flüssiges Pepsin 143, 164.
Scheibler, C., Verhalten des Mannits zu alkalischer Kupferoxydlösung 141, 169.

Scheitz, E., Leuchten von gekochtem Kabeljau 143, 147.
Schering, neue Präparate (Äthylidenchlorid, salpetrigsaurer Amyläther, jodsaures Eisenoxyd, Lister's Verbandpflaster, Osmium-Amid, Pepsinessenz von Liebreich) 144, 159.
— neue Präparate (Bromalhydrat, Chloral, Chloralhydrat, Chloralalkoholat, Chloräthyliden, sulfocarbols. Salze) 143, 24.
— pract. Mittheilungen (über Bromalhydrat, Jodkaliumprüfung, Desinfectionsmittel) 144, 163.
Schmid, W., Wasserstoffhyperoxyd in der Atmosphäre 143, 277.
Schmidt, E. A., Analyse der Cubeben 141, 1.
Schnauss, J, Bildung von Ozon bei lebhafter Verbrennung 142, 193.
— Julius, über das Jodsilber 144, 16
Schott, Gyps und schwefelsaures Kali 144, 263.
Schroff, von, Coniingehalt v. Fruct. Conii maculati 142, 261
Schumann u. Müller, Verhinderung des Stossens siedender Flüssigkeiten 143, 59.
Schütze, über Beziehungen zwischen Zusammensetzung und Ertragsfähigkeit des Bodens 141, 73
Schützenberger, Einwirkung von SO^3 auf C^2Cl^4 144, 270.
— Substitutionsproducte der Cellulose, Stärke, des Gummis und Zuckers 144, 185.
Schwabe, Resina Jalapae 142, 161.
— E., über Balsamum peruvianum nigrum 142, 242.
— über Extractausbeute, namentlich bei Extract. Aloës u. Extr. Opii aquos. 142, 241.
Schweinfurth, G., Milchsaft v. Carpodinus 143, 71.
Sidot, klingende Kohle 144, 262.
Silva, Octylalkohol 141, 262.
Smith, Darstell. von Fett für den pharm. Gebrauch 141, 268.
— über Jalape 144, 192.
Sondén, Prüfung des Chininsulfats auf Salicin 142, 262.
Sonnenschein, ein neues Reagens auf Strychnin u. Verhalten dess. gegen andre Pflanzenbasen 143, 252.
Sonnenschein, F. L., Verbreitung des Arsens in der Natur 143, 245.
Sorby, das Spectrummikroskop zur Ermittelung von Verfälschungen 143, 148.
Sperlich, A., Balata 143, 71.
Stapff, E., Analyse von Giessener Braunstein 143, 194.
Stas, Verbesserung der Methode, das Silber auf nassem Wege zu bestimmen 143, 62.
Stein, W., Farbstoffe der Rhamnusbeeren (der persischen, Avignon- oder Gelbbeeren) 142, 76.
— Verhalten des Narceïns gegen Jod 141, 172
Steudemann, A. u. H. Ludwig, Bleigehalt des Weinsteins 143, 111.
Streit u. Franz, Einwirkung von Chlor auf absoluten Alkohol im Sonnenlichte 143, 157.
Stoddart, Spectralanalyse, ihre Anwendung in der Pharmacie 141, 263.
Strohecker, Antwort auf die Kritiken E. Hallier's über Strohecker's Repetitorium der Botanik und system. Anleitung zu botan. Excursionen 144, 94.
Stürenburg, Silbersalze 143, 12.
Swain. E., Vergiftung mit Carbolsäure 141, 91.

T.

Tardieu, über Corallin 141, 180, 182.
Thompson, Collodium cantharidatum 143, 168.
Thudichum, Luteïn 143, 165.
Tollens u. Henniger, neue Bildung von Allylakohol 144, 184.
Topsoë, Bromwasserstoff 142, 264.
Trousseau, diuretischer Wein 141, 88.
Truchot, Ed. und Js. Pierre, Producte der alkohol. Gährung verschiedener Zuckersäfte 143, 156.
Tyndall, Einwirkung der Luft auf Wunden 142, 269.
— Zersetzungen durch das Licht 143, 58.

Digitized by Google

V.

Valentin, über Cytisus Laburnum 141, 179.
Vohl, H., Apparat zum Talgschmelzen, mit Abbildung 144, 256
— Berichtigung der Wasseranalysen des Hr. W. L. Richter 144, 277.
— Identität des Collidins mit dem Aldehydin 144, 231.
— u. H. Eulenberg, über Brodvergiftung 144, 250.
— — schädl. und giftiger Einfluss der Theerfarben 143, 255.
Voit, Nachweis von Blausäure im Blute 143, 176.

W.

Wartha, O., fester Schwefelkohlenstoff 143, 62.
— Reinigung des rohen Anthracens 144, 273.
Warren, Entdeckung fetter Oele 143, 65.
Weidel, H., Analyse d. Sandelholzes 143, 159.
Weppen, über Bettendorff's Reagens auf Arsen 143, 110.
Weigelt, C. H., Patellarsäure 144, 83.
Wiedemann, über die durch Tannin im Biere erzeugten Niederschläge 141, 82.
Wier Mitchell, Wirkung des Opium und seiner Alkaloïde auf Vögel 143, 173.
Wilbrand, Kritik von Birnbaum's Leitfaden der chemischen Analyse für Anfänger 141, 277.
Willm u. Caventou, Oxydationsproducte des Cinchonins und Hydrocinchonin 143, 67.
Wittich, von, Auflöslichkeit der verschiedenen Verdauungsfermente im Glycerin 141, 176.
Wittstein, bromhaltige Salzsäure 144, 262.
Wood, Wirkung des Lichtes auf citronensaures Eisenoxyd-Chinin 141, 83.
— über Wismuth 141, 163.
Wormley, Gelsemium (Bignonia) sempervirens 143, 162.
Wright u. Matthiessen, Einwirkung von HCl auf Codeïn 142, 262.
— — Einwirkung von HCl auf Codeïn 143, 161.
Wurtz, ein dem Caprylalkohol isomerer Alkohol 144, 184.
— F., über den Goldschwefel 144, 171.

Z.

Ziwotzky, Entzündlichkeit des Holzmehls 144, 276

Digitized by Google

Halle, Buchdruckerei des Waisenhauses.

Digitized by Google

Mitglieder - Verzeichniss

und

General - Rechnung

des

Norddeutschen Apotheker - Vereins

pro 1869.

	Mitgl.
I. Bezirk am Rhein. (Bez. - Dir. Dr. Löhr, Cöln).	
1. *Kreis Bonn.* (Kreis - Dir. Dr. Bresgen - Münstereifel.) . . . Dr. Bresgen - Münstereifel. Wrede, Bonn. Beckhaus, Bonn. Dr. Bender, Coblenz. Claren, Zülpich. Dewies, Ründerath. Dietz, Neuwied. Dr. Schaper, Aachen. Schliwa, Coblenz. Staud, Ahrweiler. Wachendorf, Bonn. Pfahl, Rheinbach. Meliss, Linz a/Rh. Sauer, Flammersheim. Vehling, Hillesheim. Dr. Gräfinghoff, Honnef.	16
2. *Kreis Cleve.* (Kreis - Dir. van Geldern, Cleve.) . . . . . van Geldern, Cleve. Fritsch, Uedem. Hartleb, Issum. Otto, Cranenburg. Schuymer, Amsterdam.	5
3. *Kreis Cöln.* (Kreis - Dir. Rehe, Cöln.) . . . . Rehe, Cöln. Dr. Löhr, Cöln. Baumeister, Inden. Claudi, Mühlheim. Closset, Cöln. Dahmen, Stommeln. Essing, Cöln. Dr. v. Gartzen, Cöln. Hartmann, Cöln. Marder, Gummersbach. Dr. Monheim, Aachen. Opdenhoff, Cöln, Dr. Richter, Cöln. Welter, Stolberg. Wrede, Cöln. Dr. Philipps, Cöln. Martini, Brühl. Eich, Siegburg. Quincke, Deutz. Bruère, Kalk b/Deutz. Röttgen, Cöln. Zander, Königswinter. Dieckmann, Beul.	23
4. *Kreis Crefeld.* (Lreis - Dir. Dr. Kühtze, Crefeld.) . . . . Dr. Kühtze, Crefeld. Becker, Hüls. Leuken, Süchteln. Kalker, Willich. Kreitz, Crefeld. Rotering, Kempen. Weber, Brüggen.	7
5. *Kreis Duisburg - Essen.* (Kreis - Dir. Bellingrodt, Oberhausen.) Bellingrodt, Oberhausen. Baum, Borbeck. Dawidis, Kettwig. Grevel, Steele. Hofius, Werden. Korte, Essen. Mellinghoff, Mühlheim a/Rhein. Overhamm, Werden. Dr. Rebling, Essen. Stabel, Essen. Wulkow, Ruhrort. v. Gimborn, Emmerich. Hortmann, Elten. Liman, Wesel. Neunerdt, Xanten. Rauch, Emmerich. Schürmann, Ringenberg. Grevel, Essen. Fabro, Mühlheim. Lieckfeld, Mühlheim. Heintz, Duisburg. Mechelen, Ruhrort.	22
6. *Kreis Düsseldorf.* (Kreis - Dir. Buchholz, Düsseldorf.) . . . Buchholz, Düsseldorf. Dr. Bausch, Düsseldorf. Cönen, Viersen. Kerkhoff, Wevelinghofen. Riedel, Rheydt. Peschel, Düsseldorf. Wwe. Scholl, Ratingen. Wetter, Düsseldorf. Düster, Grevenbroich. Leich, Erkerath. Engelsing, Dahlen.	11
Latus	84

Digitized by Google

	Mitgl.
Transport	84
7. *Kreis Elberfeld.* (Kreis-Dir. Blank, Elberfeld.)	20
Blank, Elberfeld. Bellingroth, Barmen. Claaren, Haan. Cobet, Schwelm. Ditgens, Barmen. Dörr, Elberfeld. Grave, Hückeswagen. Gustke, Opladen. Hasse, Barmen. Heckel, Elberfeld. Hellmar, Barmen. Napp, Elberfeld. Neunerdt, Mettmann. Nienhaus, Elberfeld. Paltzow, Solingen. Schulze, Elberfeld. Struck, Elberfeld. Winkler, Burscheid. Schwabe, Barmen. Hauck, Velbert.	
8. *Kreis Schwelm.* (Kreis-Dir. Denninghoff, Schwelm.) . . .	8
Denninghoff, Schwelm. Augustin, Remscheid. Kostka, Ronsdorf. Kühtze, Gevelsberg. Kühtze, Lennep. Dürselen, Wermelskirchen. Schneider, Kronenberg. Schmidt, Vörde.	
9. *Kreis Trier.*	
10. *Kreis St. Wendel.* (Kreis-Dir. Dr. Riegel, St. Wendel.) . .	17
Dr. Riegel, St. Wendel. Becking, Saarlouis. Dörr, Idar. Dörr, Oberstein. Förtsch, St. Johann. Giershausen, Neunkirchen. Gleimann, Birkenfeld. Kiefer, Saarbrücken. Koch, Saarbrücken. Nöggerath, Sulzbach. Polstorf, Kreuznach. Retienne, Lebach. Roth, Herstein. Roth, Ottweiler. Strassburger, Saarlouis. Wandersleben, Sobernheim. Becker, Rhaunen.	
II. Bezirk Westphalen. (Bez.-Dir. Dr. v. d. Mark, Hamm).	
1. *Kreis Arnsberg.* (Kreis-Dir. Christel, Lippstadt.) . . .	20
Christel, Lippstadt. Evers, Schmallenberg. Fromm, Medebach. Haase, Erwitte. d'Hautrive, Arnsberg. Iskenius, Stadtberge. Keil, Arnsberg. Kremer, Balve. Marwedel, Winterberg. Murdfield, Hovestadt. Pfeiffer, Neheim. Schneider, Rüthen. Sydow, Elspe. Tidden, Lippstadt. Ullrich, Belecke. Weste, Brilon, Walter, Soest. Wrede, Meschede. Vielhaber, Soest. d'Alquen, Arnsberg.	
2. *Kreis Herford.* (Kreis-Dir. Dr. O. Aschoff, Herford.) . . .	13
Dr. O. Aschoff, Herford. Baumann, Versmold. Hammann, Heepe. Dr. Höpker-Aschoff, Herford. Krönig, Gütersloh. Röttscher, Wiedenbrück. Dr. Schreiber, Bielefeld. Smit, Enger. Sonneborn, Spenge. Steiff, Rheda. Upmann, Schildesche. Witter, Werther. Ziegler, Bergholzhausen.	
3. *Kreis Lippe.* (Kreis-Dir. Dr. Overbeck, Lemgo.)	15
Dr. Overbeck, Lemgo. Arcularius, Horn. Becker, Hohenhausen. Beissenhirtz, Lage. Berthold, Barntrup. Brandes, Salzufeln. Dietrichs, Detmold. Hugi, Pyrmont. Heinemann, Lemgo. Koch, Blomberg. Melm, Oerlinghausen. Quentin, Detmold. Schöne, Bösingfeld. Wachsmuth, Schwalenberg. Wessel, Detmold.	
4. *Kreis Minden.* (Kreis-Dir. Wilken, Minden.)	13
Wilken, Minden. Biermann, Bünde. Dönch, Vlotho. Faber, Minden. Hartmann, Pr. Oldendorf. Dr. Höcker, Bückeburg. Lüdersen, Bad Nenndorf. Ohly, Lübbecke. Pape, Obernkirchen. Dr. Ströver, Rinteln. Venghaus, Rahden. Weingarten, Lübbecke. Schmidt, Oeynhausen.	
Latus	190

Digitized by Google

Mitgl.

Transport 190

5. *Kreis Münster.* (Kreis-Dir. Dr. Wilms, Münster.) 39
Dr. Wilms, Münster. Albers, Ibbenbühren. Albers, Lengerich. Aulicke, Münster. Behmer, Billerbeck. vom Berge, Werne. Borgstette, Tecklenburg. Bracht, Haltern. Brefeldt, Telgte. Brinkmann, Borken. Duddenhausen, Recklinghausen. Engelsing, Altenberge. Eylardi, Wahrendorf. Feldhaus, Münster. Gescher, Epe. Grote, Münster. Hackebram jun., Dülmen. Hencke, Lüdinghausen. Homann, Nottuln. Kölling, Münster. König, Sendenhorst. Krauthausen, Cösfeld. Krauthausen, Münster. Kühtze, Burgsteinfurt. Libeau, Wadersloh. Murdfield, Rheine. Nottebaum, Wahrendorf. Oelrichs, Münster. Ohlert, Stadtlohn. Ohm, Drensteinfurt. Plassmann, Emsdetten. Richters, Cösfeld. Sauer, Waltrop. Schmidt, Gemen. Speith, Oelde. Starting, Rhede. Tosse, Bür. Vahle, Olfen. Wesener, Dorsten.

6. *Kreis Paderborn.* (Kreis-Dir. Giese, Paderborn.) 9
Giese, Paderborn. Brandt, Paderborn. Kobbe, Höxter. Rolffs, Lippspringe. Rotgeri, Rietberg. Sonneborn, Delbrück. Uffeln, Warburg. Feldmann, Driburg. Dr. Knaup, Delbrück.

7. *Kreis a. d. Ruhr.* (Kreis-Dir. Bädeker, Witten.) 28
Bädeker, Witten. vom Berg, Hamm. Bösenhagen, Menden. Dieckerhoff, Dortmund. Deuss, Lüdenscheid. Feldhaus, Altena. Funke, Hagen. Gerhardi, Halver. Gödecke, Langendreer. Happe, Limburg. Hermani, Breckerfeld. Kannegiesser, Herdecke. Libeau, Hörde. v. d. Mark, Hamm. Overhoff, Iserlohn. Rediker, Hamm. Schemmann, Hagen. Schmitz, Lethmathe. Thummius, Lünen. Tripp, Camen. Walther, Meinerzhagen. Welter, Iserlohn. Weeren, Haltingen. Wigginshaus, Schwerte. Nolten, Barop. Flume, Wattenscheid. Leisen, Bochum. Dr. Kley, Blankenstein.

8. *Kreis Siegen.* (Kreis-Dir. Crevecoeur, Siegen.) 8
Crevecoeur, Siegen. Cobet, Laasphe. Göbel, Altenhunden, Göbel, Attendorn. Kortenbach, Burbach. Krämer, Kirchen. Dr. Rittershausen, Herborn. Wrede, Siegen.

III. Bezirk Hannover. (Bez.-Dir. Brandé, Hannover).

1. *Kreis Hannover.* (Kreis-Dir. Bergmann, Hannover.) . . . 22
Bergmann, Hannover. Wehrsen, Hannover. Angerstein, Hannover. Baumgart, Rodewald. Begemann, Hannover. Bengen, Hannover. Brandé, Hannover. Capelle, Springe. Friesland, Linden. Hildebrand, Hannover. Jänecke, Eldagsen. Fr. Nölke, Langenhagen. Redecker, Neustadt. Rottmann, Celle. Retschy, Ilten. Rump, Hannover. Schulz, Bissendorf. Dr. Sertürner, Hameln. Stackemann, Lehrte. Stromeyer, Hannover. Stümcke, Gross-Burgwedel. Wackenroder, Burgdorf.

2. *Kreis Harburg.* (Kreis-Dir. Schulze, York.) 6
Schulze, York. Gottsleben, Verden. Hoppe, Horneburg. Leddin, Buxtehude. Leddin, Harsefeld. Wicke, Tostedt.

3. *Kreis Hildesheim.* (Kreis-Dir. Horn, Gronau.) 16
Horn, Gronau. Bethe, Clausthal. Borée, Elbingerode. Deichmann, Hildesheim. Grote, Peine. Grünhagen, Salzhemmendorf.

Latus 318

Mitgl.

Transport 318

Hoyermann, Hoheneggelsen. Iffland, Elze. Lüders, Alfeld. Schmidt, Hildesheim. Schuhmacher, Goslar. Sievers, Salzgitter. Stölter & Co., Hildesheim. Wackenroder, Hohenhameln. Wedekin, Hildesheim. Weppen, Markoldendorf.

4. *Kreis Hoya-Diepholz.* (Kreis-Dir. Behre, Stolzenau.) . . . 12
Behre, Stolzenau. Bartels, Wagenfeld. Bädeker, Sulingen. Fröhling, Bassum. Gevers, Vilsen. Meyer, Syke. Mühlenfeld, Hoya. Müller, Siedenburg. Noll, Rethen. Sarrazin, Nienburg. Schwarz, Harpstedt. Wuth, Diepholz.

5. *Kreis Lüneburg.* (Kreis-Dir. Link, Uelzen.) 12
Link, Uelzen. Becker, Uelzen. Busch, Bergen. du Mênil, Wunstorf. Gebler, Walsrode. Dr. Kraut, Hannover. Prollius, Hannover. Sandhagen, Lüchow. Schaper, Soltau. Schröder, Bevensen. Link, Wittingen. Zuberbier, Hermannsburg.

6. *Kreis Oldenburg.* (Kreis-Dir. Jacobi, Wildeshausen.) . . . 14
Jacobi, Wildeshausen. Fischer, Ovelgönne. Friedhoff, Hemelingen. George, Hocksiel. Harms, Heppens. Hansmann, Atens. Keppel, Dinklage. Meidling, Brake. Meyer, Neuenkirchen. Meyer, Aurich. Müller, Jever. Münster, Jade. de Reese, Rodenkirchen. Volkhausen, Elsfleth.

7. *Kreis Osnabrück.* (Kreis-Dir. Meyer, Osnabrück.) 11
Meyer, Osnabrück. v. d. Busche, Hünefeld. du Mênil, Osnabrück. Firnhaber, Nordhorn. Harries, Hunteburg. Heinemann, Iburg. Kemper, Osnabrück. Neumann, Lingen. Rump, Fürstenau. Sickmann, Bramsche. Weber, Neuenhaus.

8. *Kreis Ostfriesland.* (Kreis-Dir. Schrage, Pewsum.) 17
Schrage, Pewsum. Antoni, Weener. Detmers, Hage. Eylerts, Esens. Freese, Marienhafe. Holle, Detern. Kümmel, Weener. Matthäi, Jemgum. Mein, Neustadt-Gödens. Plagge, Aurich. Sander, Norden. Schuirmann, Timmel. Schomerus, Norden. Seppeler, Leer. Timmermann, Bunde. Dr. Wolkenhaar, Leer. Scheuch, Ditzum.

9. *Kreis Stade.* (Kreis-Dir. Reupke, Hagen.) 19
Reupke, Hagen. Albrecht, Visselhörde. Dreves, Zeven. Eichstädt, Stade. Gelbke, Lamstedt. Gerdts, Freiburg. Holtermann, Verden. Hasselbach, Dorum. Kersten, Stade. Knoche, Rönnebeck. Meyer, Geestemünde. Müller, Ottersberg. Oltmanns, Oberndorf. Pentz, Lesum. Rasch, Gnarrenburg. Ruge, Neuhaus. Stümke, Vegesack. Thaden, Achim. Wuth, Altenbruch.

IV. Bezirk Braunschweig. (Bez.-Dir. Dr. Herzog, Braunschweig).

1. *Kreis Braunschweig.* (Kreis-Dir. Dr. Gerhard, Wolfenbüttel.) 19
Dr. Gerhard, Wolfenbüttel. Dr. Herzog, Braunschweig. Apfel, Bodenburg. Brautlecht, Wendenburg. Buschmann, Braunschweig. Drude, Harzburg. Drude, Greene. Grote, Braunschweig. Heinemann, Langelsheim. Kahlert, Braunschweig. Kellner, Stadtoldendorf. Kubel, Eschershausen. Lohmann, Lutter. Mackensen, Braunschweig. Nehring, Lehre. Pollstorf,

Latus 422

Mitgl.

Transport 422

Holzminden. Tiemann, Braunschweig. Weichsel, Lichtenberg. Weitsch, Braunschweig.

2. *Kreis Blankenburg.* (Kreis - Dir. Henking, Jerxheim.) . . . 12
Henking, Jerxheim. Bischoff, Hasselfelde. Bodenstab, Calvörde. Böwing, Vorsfelde. Dannemann, Fallersleben. Haase, Königslutter. Hampe, Blankenburg. Lehrmann, Schöningen. Lichtenstein, Helmstedt. Märtens, Schöppenstedt. Schiller, Papstorf. Vibrans, Hessen.

V. Bezirk Mecklenburg. (Bez.-Dir. Grimm, Rostock).

1. *Kreis Güstrow.* (Kreis - Dir. Dr. Hollandt, Güstrow.) . . . 11
Dr. Hollandt, Güstrow. Eichbaum, Goldberg. Grischow, Criwitz. Horn, Waren. Krull, Waren. Lüdemann, Krakow. Müller, Güstrow. Müller, Malchow. Reinhardt, Neu - Kalen. Scheel, Teterow. Schumacher, Parchim.

2. *Kreis Rostock.* (Kreis - Dir. Grimm, Rostock.) 16
Grimm, Rostock. Bahlmann, Schwaan. Dr. Brunnengräber, Rostock. Bülle, Lage. Framm, Doberan. Hollandt, Rostock. Dr. Kühl, Rostock. Nerger, Tessin. Schultze, Bützow. Schumacher, Marlow. Sievers, Neubuckow. Stahr, Gnoyen. Dr. Witte, Rostock. Crepon, Plau. Francke, Schwerin. Schmidt, Wismar.

3. *Kreis Schwerin.* (Kreis - Dir. Sarnow, Schwerin.) 13
Sarnow, Schwerin. Engelhardt, Boitzenburg. Dr. Fenkhausen, Schwerin. Gädeke, Neustadt. Dr. Gädeke, Dömitz. Kahl, Hagenow. Ludwig, Wittenburg. Richter, Lübz. Sass, Schönberg. Schiemann, Ludwigslust. Wasmuth, Wittenburg. Windhorn, Boitzenburg. Würger, Klütz.

4. *Kreis Stavenhagen.* (Kreis - Dir. Fischer, Friedland.) 7
Fischer, Friedland. v. Boltenstern, Neu - Brandenburg. Heyden, Stargard. Rieck, Stavenhagen. Dr. Scheven, Malchin. Teusler, Woldegk. Zander, Neustrelitz.

VI. Bezirk Kurhessen. (Bez. - Dir. Gläsner, Cassel).

1. *Kreis Cassel.* (Kreis - Dir. Sander, Cassel.) 23
Sander, Cassel. Brock, Cassel. Blass, Felsberg. Braun, Cassel. Frank, Witzenhausen. Gläsner, Cassel. Grau, Melsungen. Hasselbach, Fritzlar. Hilgenberg, Treysa. Dr. Hübner, Fulda. Leister, Volkmarsen. Lippe, Cassel. Nagell, Cassel. Pfeffer, Grebenstein. Ritter, Tann. Sander, Hof - Geismar. Seitz, Cassel. Seydt, Cassel. Sievers, Cassel. Dr. Kind, Cassel. Braun, Melsungen. Zeddies, Cassel. Dallwig, Trendelburg.

2. *Kreis Corbach.* (Kreis - Dir. Hassenkamp, Frankenberg.) . . 8
Hassenkamp, Frankenberg. Göllner, Wildungen. Heinzerling, Vöhl. Dr. Henke, Arolsen. König, Adorf. Sartorius, Corbach, Schütz, Wildungen. Weidemann, Jesberg.

3. *Kreis Eschwege.* (Kreis - Dir. Gumpert jun., Eschwege.) . . 6
Gumpert jun., Eschwege. Bender, Spangenberg. Israël, Waldkappel. Müller, Abterode. Wagner, Lichtenau. Hauboldt, Allendorf.

Latus 518

Digitized by Google

Mitgl.

Transport. 518

4. *Kreis Hanau.* (Kreis-Dir. Beyer, Hanau.) 15
Beyer, Hanau. Cöster, Neuhoff. Dannenberg, Fulda. Dörr, Hanau. Hassenkamp, Windecken. Koch, Orb. Rullmann, Fulda. Sames, Gelnhausen. Sporleder, Bergen. Stamm, Gelnhausen. Stamm, Steinau. Weber, Selbold. Wiskemann, Meerholz. Wollweber, Frankfurt a/M. Zintgraff, Schlüchtern. Hausch, Wächtersbach.

5 *Kreis Hersfeld.* (Kreis-Dir. Müller, Hersfeld.) 23
Müller, Hersfeld. Brill, Eiterfeld. Elich, Gudensberg. Fischer, Homberg. Fischer, Ziegenhain. Hartert, Kirchhain. Hess, Marburg. Hörle, Neukirchen. Königer, Veckerhagen. Krüger, Homberg. Limberger, Oberaula. Lins, Naumburg. Möller, Fritzlar. Naumann, Wetter. Riepenhausen, Marburg. Rust, Gersfeld. Schödler, Amöneburg. Siebert, Fronhausen. Stamm, Borken. Schenk, Biedenkopf. Fuchs, Hilders. Sprenger, Rothenburg. Dannenberg, Fulda.

VII. Bezirk Thüringen. (Bez.-Dir. Dr. Mirus, Jena.

1. *Kreis Altenburg.* (Kreis-Dir. Buchner, Schmölln.) 11
Buchner, Schmölln. Bergmann, Eisenberg. Fischer, Kahla. Freisoldt, Uhlstädt. Grau, Orlamünde. Hübler, Altenburg. Löwel, Roda. Meissner, Ronneburg. Schröder, Kahla. Schulz, Gössnitz. Wolfram, Meuselwitz.

2. *Kreis Erfurt.* (Kreis-Dir. Lucas, Erfurt.) 18
Lucas, Erfurt. Beetz, Worbis. Biltz, Erfurt. Bohlen, Langensalza. Bucholz, Erfurt. Dr. Gräf, Sömmerda. Dr. Kayser, Mühlhausen. Klotz, Gebesee. Osswaldt, Arnstadt. Schmidt, Weissensee. Schwabe, Heiligenstadt. Schweikert, Dingelstedt. Seume, Mühlhausen. Strecker, Heiligenstadt. Trommsdorf, Erfurt. Wenzel, Tennstädt. Walther, Mühlhausen. Trommsdorf, Langensalza.

3. *Kreis Eisenach.* (Kreis-Dir. Osswald, Eisenach.) 12
Osswald, Eisenach. Bähr, Ruhla. Dr. Geheeb, Geisa. Göring, Berka a/W. Heym, Ostheim. Löwel, Creutzburg. Mugler, Tiefenort. Simon, Dermbach. Sinnhold, Eisenach. Stickel, Kalten-Nordheim. Volck, Gerstungen. Werner, Vacha.

4. *Kreis Gera.* (Kreis-Dir. Dr. Schröder, Gera.) 8
Dr. Schröder, Gera. Bodenhausen, Wurzbach. Haspelmacher, Greiz. Klug, Schleiz. Otto, Gera. Schmidt, Ebersdorf. Schneider, Greitz. Wolle, Lobenstein.

5. *Kreis Gotha.* (Kreis-Dir. Dr. Dannenberg, Gotha.) 13
Dr. Dannenberg, Gotha. Hederich, Gotha. Dr. Bucholz, Gotha. Dr. Kromeyer, Gräfentonna. Merkel, Friedrichsroda. Meyer, Ohrdruff. Dr. Zichner, Gotha. Rodemann, Zella. Ihmels, Werninghausen. Matthias, Tambach. Busch, Gr. Behringen. Krüger, Waltershausen. Lappe, Neu-Dietendorf.

6. *Kreis Hildburghausen.* (Kreis-Dir. Springmühl, Hildburghausen.) 20
Springmühl, Hildburghausen. Brückner, Salzungen. Dressel, Meiningen. Gempp, Rodach. Dr. Gonnermann, Neustadt. Grahner, Behrungen. Heil, Coburg. Hoffmann, Römhild. Dr. Hoffmann, Salzungen. Karstein, Coburg. Kröbel, Schleusingen. Ludwig,

Latus 638

Digitized by Google

Mitgl.

Transport 638

Sonnefeld. Löhlein, Coburg. Rottmanner, Heldburg. Sandrock, Römhild. Schäfer, Sonneburg. Schmeisser, Meiningen. Westrum, Hildburghausen. Wittich, Wasungen. Schmidt, Themar.

7. *Kreis Jena.* (Kreis - Dir. Dr. Mirus, Jena.) 15
Dr. Mirus, Jena. Dr. Bertram, Apolda. Cramer, Stadt Sulza. Dreykorn, Bürgel. Hoffmann, Blankenhain. Hildemann, Triptis. Löber, Dornburg. Prof. Dr. Ludwig, Jena. Dr. Patschke, Auma. Sänger, Neustadt. Schmidt, Weyda. Staffel, Münchenbernsdorf. Hüffner, Jena. Dr. Busse, Camburg. Sänger, Ilmemau.

8. *Kreis Saalfeld.* (Kreis - Dir. Gerste, Saalfeld.) 13
Gerste, Saalfeld. Bischoff, Stadt Ilm. Dufft, Rudolstadt. Gollner, Kranichfeld. Knabe, Saalfeld. Köppen, Rudolstadt. Lindner, Königsee. Ruderisch, Eisfeld. Sattler, Blankenburg. Schönau, Oberweisbach. Storandt, Lehesten. Wedel, Gräfenthal. Zusch, Grossbreitenbach.

9. *Kreis Sondershausen.* (Kreis - Dir. Hirschberg, Sondershausen.) 15
Hirschberg, Sondershausen. Funke, Sondershausen. Grosser, Frankenhausen. Hesse, Greussen. Hankel, Frankenhausen. Hoffmann, Nordhausen. Hoffmann, Schlotheim. Juhl, Sondershausen. Kiel, Greussen. Dr. Meyer, Nordhausen. Reif, Gr. Keula. Springer, Schernberg. Tölle, Sondershausen. Wunderlich, Ebeleben. Schulze, Nordhausen.

10. *Kreis Weimar.* (Kreis - Dir. Krappe, Weimar.) 12
Krappe, Weimar. Becker, Vieselbach. Brodmeyer, Allstedt. Fiedler, Neumark. Fiedler, Vieselbach. Gilbert, Magdala. Hinrichs, Berka. Dr. Hoffmann, Weimar. Möller, Remda. Richter, Gr. Neuhausen. Ruickoldt, Buttstedt. Francke, Allstädt.

VIII. Bezirk Königreich Sachsen. (Bez. - Dir. G. Hoffmann, Dresden).

1. *Kreis Dresden - Neustadt.* (Kreis - Dir. G. Hoffmann, Dresden.) 12
G. Hoffmann, Dresden. Vogel, Dresden. Crusius, Dresden. Fischer, Dresden. Gehe & Comp. Dresden. Göring, Batavia. E. Hoffmann, Dresden. Dr. Luboldt, Dresden. Richter, Dresden. Schneider, Dresden. Walther, Aussig a/E. Weidinger, Dresden.

2. *Kreis Freiberg.* (Kreis - Dir. Krause, Freiberg.) 6
Krause, Freiberg. Heinze, Nossen. Lotze, Thum. Richter, Öderan. Rouannet, Freiberg. Uhlig, Hainichen.

3. *Kreis Grimma.* (Kreis - Dir. Berndt, Grimma.) 12
Berndt, Grimma. Adler, Dahlen. Arnold, Leissnig. Atenstädt, Oschatz. Klepzig, Wermsdorf. Möstel, Strehla a/E. Neubert, Wurzen. Schreiber, Strehla a/E. Treibmann, Rötha. Voigt, Mügeln. Weber, Zwenckau. Zschille, Riesa.

4. *Kreis Lausitz.* (Kreis - Dir. Brückner, Löbau.) 11
Brückner, Löbau. Bellermann, Weissenberg. Hennig, Bernstadt. Herb, Pulsnitz. Höpner, Zittau. Kinne, Herrnhut. Koch, Eybau. Scheidhauer, Zittau. Schimmel, Bautzen. Leiblin, Camentz. Menzner, Bautzen.

Latus 734

Digitized by Google

	Mitgl.
Transport	734
5. *Kreis Leipzig.* (Kreis-Dir. Lösner, Leipzig.) . . . . . . Lösner, Leipzig. Beyer, Leipzig. Büttner, Leipzig. Güttner, Leipzig. Klötzner, Leipzig. Lampe, Leipzig. Metzner, Leipzig. Sachse, Leipzig. Täschner, Leipzig. Bartenstein, Leipzig.	10
6. *Kreis Leipzig-Erzgebirge,* (Kreis-Dir. Haepe, Chemnitz.) . . Haepe, Chemnitz. Gebauer, Hohenstein. Bruhm, Chemnitz. Busch, Burgstadt. Canzler, Limbach. Flach, Chemnitz. Jühling, Penig. Köhler, Glauchau. Languth, Waldenburg. Leuckardt, Chemnitz. Muth, Chemnitz. Quenzel, Lengefeld. Weigel, Lichtenstein. Winter, Mitweida. Grüne, Zwickau.	15
7. *Kreis Pirna.* (Kreis-Dir. Abendroth, Pirna.) . . . . . . Abendroth, Pirna. Hofrichter, Schandau. Kriebel, Hohnstein. Legler, Stolpen. Müller, Rosswein. Schrag, Königstein. Schulze, Meissen. Stark & Hensch, Pottschappel. Vogel, Kötschenbroda. Herb, Lommatzsch.	10
8. *Kreis Voigtland.* (Kreis-Dir vacat) . . . . Bauer, Oelsnitz. Caspersen, Werdau. Ebermaier, Mühltroff. Pinter, Adorf. Seyfert, Brambach.	5
IX. Bezirk Brandenburg. (Bez.-Dir. Dr. Geiseler, Königsberg).	
1. *Kreis Arnswalde.* (Kreis-Dir. Zippel, Stargard.) . . . . . Zippel, Stargard. Burow, Friedeberg N/M. Conradt, Driesen. Fiebelkorn, Labes. Göreke, Landsberg a/W. Marquardt, Woldenberg. Mumme, Bartin. Röstel, Landsberg a/W. Stark, Freienwalde. Stephani, Zachan.	10
2. *Kreis Berlin.* (Kreis-Dir. Dr. Schacht jr., Berlin.) . . . . Dr. Schacht jr., Berlin. Altmann, Berlin. Augustin, Berlin. Bätke, Berlin. Behm, Berlin. Beyrich, Berlin. Blume, Berlin. Dumann, Berlin. Prof. Erdmann, Berlin. Günther sen., Berlin. Günther jr., Berlin. v. Gusnar, Berlin. Dr. Hager, Berlin. Heyse, Berlin. Holtz, Charlottenburg. Jäckel, Pankow. Jahn, Berlin. Kaumann, Berlin. Kecht, Berlin. Koblank, Berlin. Kobligk, Berlin. Krebs, Berlin. Kortüm, Berlin. Kucke, Berlin. Kunz, Berlin. Dr. Lehmann, Berlin. Laux, Berlin. Link, Berlin. Lucae, Berlin. Marggraff, Berlin. Mettke, Berlin. A. Meyerhoff, Berlin. E. Meyerhoff, Berlin. Nabel, Berlin. Phemel, Berlin. Rathke, Berlin. Riedel, Berlin. Ring, Berlin. Dr. Schacht sen., Berlin. Schering, Berlin. Sommerfeld, Berlin. Dr. Sonnenschein, Berlin. Schubarth, Berlin. Weck, Berlin. Dr. Winkler, Berlin. Lämmerhirt, Berlin. Arnd, Berlin. Claus, Berlin. Simering, Berlin. Brandtner, Berlin. Dr. Scheitz, Berlin.	51
3. *Kreis Frankfurt a/O.* (Kreis-Dir. Heller, Frankfurt a/O.) . Heller, Frankfurt a/O. Haase, Frankfurt a/O. Henschke, Frankfurt a/O. Kaumann, Frankfurt a/O. Krebs & Comp., Frankfurt a/O. Litzig, Golzow. Stelzner, Frankfurt a/O. Thiele, Sonnenburg. Janowsky, Buckow. Lehmann, Göritz.	10
Latus	845

Digitized by Google

	Mitgl.
Transport	845
4. *Kreis Bobersberg.* (Kreis - Dir. Thalheim, Guben.) . . . . Thalheim, Guben. Knorr, Sommerfeld. Köhler, Forste. Kühn, Bobersberg. Ludwig, Crossen. Euchler, Pfördten.	6
5. *Kreis Königsberg.* (Kreis - Dir. Mylius, Soldin.) . . . . . Mylius, Soldin. Brüning, Zehden. Dr. Geiseler sen, Königsberg. Dr. O. Geiseler, Königsberg. Grossmann, Neu - Barnim. Reichert, Müncheberg. Schrader, Alt - Reetz. Sala, Fürstenfelde. Gindler, Seelow. Lentz, Strassburg. Anderson, Angermünde. Couvreux, Biesenthal. Heinrici, Schwedt a/O. Liegner, Liebenwalde. Mildbräd, Prenzlau.	15
6. *Kreis Luckau.* (Kreis - Dir. Schumann, Golssen.) . . . . . Schumann, Golssen. Göllnitz, Sonnenwalde. Kiess, Senftenberg. Dr. Rosenberg, Ruhland. Rabenhorst, Cottbus.	5
7. *Kreis Potsdam.* (Kreis - Dir. Lange, Potsdam.) . . . . . . Lange, Potsdam. Brauer, Kyritz. Engmann, Lindow. v. Glasenapp, Potsdam. Hensel, Potsdam. Hoffmann, Potsdam. Keil, Havelberg. Pauckert, Treuenbritzen. Riege, Lenzen. Schönduve, Wittenberge. Schöne, Brandenburg. Schulze, Perleberg. Serger, Spandau. Steindorf, Oranienburg. Werkenthin, Alt-Ruppin. Wettich, Havelberg. Wittke, Gransee. Wigmann, Jüterbogk. Schulze, Zossen.	19

X. Bezirk Provinz Sachsen. (Bez.-Dir. Dankwortt, Magdeburg).

1. *Kreis Dessau.* (Kreis - Dir. Reissner, Dessau.) . . . . Reissner, Dessau. Bockshammer, Bernburg. Crauel, Coswig. Eichemeyer, Cöthen. Kahleys, Radegast. Keil, Hecklingen, Kroner, Ballenstedt. Herzogl. Medic. Bibliothek, Dessau. Leidolt. Belzig. Meyer, Dessau. Meyer, Gernrode. Molter, Nienburg. Morgenstern, Bernburg. Müller, Dessau. Niebuhr, Suderode. Pusch, Dessau. Rabe, Hoym. Schilbach, Gröbzig. Schild, Güsten. Strache, Cöthen.	20
2. *Kreis Eilenburg.* (Kreis - Dir. Richter, Wittenberg.) . . . . Richter, Wittenberg. Jonas, Eilenburg. Dalitzsch, Landsberg. Freiberg, Delitzsch. Heinrich, Prettin. Klettner, Elsterwerda. Knibbe, Torgau. Schröder, Liebenwerda. Violet, Annaburg. Wietzer, Torgau. Elsner, Ostrand.	11
3. *Kreis Eisleben.* (Kreis - Dir. Müller, Sangerhausen.) . . . . Müller, Sangerhausen. Bonte, Hettstädt. Dominik, Rossla. Helmkampf, Sandersleben. Krüger, Aschersleben. Opitz, Stolberg. Tegetmeyer, Kelbra. Schlichtweg, Heringen.	8
4. *Kreis Halle.* (Kr. Dr. Francke, Halle.) . . . . Dr. Francke, Halle. Hahn, Merseburg. Dr. Hornemann, Halle. Dr. Jäger, Halle. Neumann, Querfurt. Schnabel, Merseburg. Struve, Schraplau. Dr. Tuchen, Stassfurt.	8
5. *Kreis Halberstadt.* (Kreis - Dir. Kabisch, Halberstadt.) . . . Kabisch, Halberstadt. Forcke, Wernigerode. Junius, Quedlinburg. Liekfeld, Quedlinburg. Malin, Osterwick. Reischel, Hornburg. Schlottfeld, Oschersleben. Wockowitz, Wernigerode. Hübner, Halberstadt.	9
Latus	946

Digitized by Google

	Mitgl.
Transport	946
6. *Kreis Magdeburg.* (Kreis-Dir. Dr. Hartmann, Magdeburg.) . Dr. Hartmann, Magdeburg. Blell, Neustadt-Magdeburg. W. Danckwortt, Magdeburg. H. Danckwortt, Sudenburg-Magdeburg. Gadebusch, Neuhaldensleben. Geissler, Weferlingen. Guichardt, Burg. Horn, Schönebeck. Machert, Calbe. Matthes, Gr. Salze. Nehring, Altenweddingen. Dr. Reibe, Magdeburg. Schnöckel, Seehausen. Schulze, Gommern. Schwabe, Erxleben. Voigt, Wolmirstedt.	16
7. *Kreis Naumburg.* (Kreis-Dir. Dr. Tuchen, Naumburg.) . . . Dr. Tuchen, Naumburg. Broehe, Naumburg. Gause, Kösen. Gräfe, Weissenfels. Dr. Schröder, Zeitz. Stutzbach jun., Hohenmölsen. Trommsdorf, Kölleda. Wimmel, Kayna. Hoffmann, Mücheln. Lindner, Weissenfels.	10
8. *Kreis Stendal.* (Kreis-Dir. Zechlin, Salzwedel.) . . . . . Zechlin, Salzwedel. Treu, Stendal. Bracht, Osterburg. Hartwig, Tangermünde. Kröcher, Jerichow. Prochno, Clötze, Riemann, Gardelegen. Schilling, Arneburg. Senf, Calbe. Strümpfler, Stendal. Traffehn, Seehausen. Hasse, Beetzendorf. Krieg, Öbisfelde. Grub, Salzwedel. Falk, Sandau.	15
XI. Bezirk Pommern. (Bez.-Dir. Marquardt, Stettin).	
1. *Kreis Neu-Vorpommern.* (Kreis-Dir. Schenk, Greifswald.) . Schenk, Greifswald. Biel, Greifswald. Katerbau, Anclam. Kruse, Neuwarp. Lange, Franzburg. Livonius, Stralsund. Dr. Marsson, Greifswald. Neumeister, Anclam. Reddemann, Sagard. Kollath, Wolgast. Starck, Stralsund.	11
2. *Kreis Stettin.* (Kreis-Dir. Marquardt, Stettin.) . . . . . Marquardt, Stettin. Bensel, Pyritz. Bleudorn, Treptow a/R. Castner, Demmin. Dames, Pölitz. Düsing, Stargard. Faulstich, Garz a/O. Friederici, Stettin. Hartmann, Wangerin. Hecker, Fiddichow. John, Plathe. Köllner, Stolpmünde. Krause, Greifenberg. Krüger, Stolp. Kurth, Naugard. A. Mayer, Stettin. W. Mayer, Stettin. Dr. Ritter, Stettin. Tützscher, Greifenhagen. Wolff, Massow. Witte, Neumark. Flandorffer, Penkun. Scheel, Demmin. Schmurr, Wollin. Reissig, Gollnow. Fassmann, Bahn. Friederici, Swinemünde. Liebow, Stettin.	28
XII. Bezirk Preussen. (Bez.-Dir. Helm, Danzig).	
1. *Kreis Angerburg.* (Kreis-Dir. Schlenther, Insterburg.) . . . Schlenther, Insterburg. Bernecker, Gumbinnen. Bernhardi, Tilsit. Buchholz, Angerburg. Hellwig, Bischoffstein. Hermann, Goldapp. Klein, Tilsit. Ohlert, Sensburg. Schulz, Memel. Wächter, Tilsit.	10
2. *Kreis Danzig.* (Kreis-Dir. Helm, Danzig.) . . . . Helm, Danzig. Behrend, Schönbaum. Bogeng, Putzig. Heintze, Danzig. Kempf, Pelplin. Knigge, Tiegenhoff. Pufahl, Schlawe. Riebensahm, Neuenburg a/W. Michalowsky, Löbau.	9
3. *Kreis Elbing.* (Kreis-Dir. Rehefeld, Elbing.) . . . . Rehefeld, Elbing. Hildebrandt, Elbing. Fischer, Rheden.	8
Latus	1053

Digitized by Google

	Mitgl.
Transport	1053
Förster, Thiergart. Ludwig, Christburg. Scharlock, Graudenz. Steinorth, Riesenburg. Engel, Graudenz.	
4. *Kreis Königsberg.* (Kreis-Dir. Kowalewsky, Fischhausen.) . Kowalewsky, Fischhausen. Lottermoser, Königsberg. Athenstädt, Kreutzburg. Dorn, Königsberg. Hoffmann, Liska-Schaaken. Schulz, Labiau. Weiss, Caymen. Thiel, Rastenburg. Schuster, Rössel. Elsner, Barten.	10

XIII. Bezirk Posen. (Bez.-Dir. Reimann, Posen).

1. *Kreis Bromberg.* (Kreis-Dir. Weise, Nakel.) . . . . Weise, Nakel. Casten, Vandsburg. Freimark, Labischin. Dr. Kratz, Margonin. Kliche, Packose. Menzel, Bromberg. Messerschmidt, D. Crone. v. Rosenberg, Kruschwitz. Roth, Gnesen. Schulze, Conitz. Täuber, Mogilno. Zinnemann, Exin. Gnoth, Inowraclaw. Krause, Schubin.	14
2. *Kreis Meseritz.* (Kreis-Dir. Wolff, Meseritz.) . . . . . . Wolff, Meseritz. Eichberg, Unruhstadt. Gericke, Rackwitz. Dr. Renner, Schwerin a. W. Reimann, Bentschen. Ulfert, Tirschtiegel.	6
3. *Kreis Posen.* (Kreis-Dir. Reimann, Posen.) . . . . Reimann, Posen. Brandenburg, Posen. Jagielsky, Posen. Krause, Schmiegel. Merkel, Schroda. Mielke, Schwersens. Pfuhl, Posen. Pomorsky, Schrimm. Pollnow, Obornik. Selle, Kosten. Silbermann, Wronke. Weiss, Neutomysl. Winter, Buk. Kujawa, Ostrowo. Dr. Luchs, Fraustadt. Oehmichen, Fraustadt. Schumann, Rawicz. Skutsch, Krotoschin. Haemmerling, Pudewitz. Toltz, Kurnik. Retzlaff, Rogasen. Nolte, Samter. Rupprecht, Grätz. Elsner, Posen. Kirchstein, Posen. Dr. Mankiewicz, Posen.	26

XIV. Bezirk Schlesien. (Bez.-Dir. Kretschmer, Breslau).

1. *Kreis Breslau.* (Kreis-Dir. Kretschmer, Breslau.) . . . . Kretschmer, Breslau. v. Blacha, Breslau. David, Breslau. Maschke, Breslau. Reichhelm, Breslau. Stenziger, Leubus. Werner, Breslau. Grünhagen, Trebnitz.	8
2. *Kreis Görlitz.* (Kreis-Dir. Struve, Görlitz.) . . . . Struve, Görlitz. Berkhan, Görlitz. Chaussy, Kupferberg. Dunkel, Hirschberg. Elsner, Reichenbach. Fasolt, Niesky. Felgenhauer, Marklissa. Fellgiebel & Ismer, Schönberg. Franz, Rothenburg. Hohlfeld, Bunzlau. Knobloch, Lüben. Kursawa, Liebau. Lüer, Lauban. Muche, Friedeberg. Müller, Bunzlau. Neitzel, Muscau. Staberow, Görlitz. Wolf, Bunzlau. Struve jr., Görlitz.	19
3. *Kreis Grünberg.* (Kreis-Dir. Hirsch, Grünberg.) . . . . . Hirsch, Grünberg. Dräger, Grünberg. Hertel, Liegnitz. Hoffmann, Goldberg. Kunstmann, Haynau. Meissner, Glogau. Müller, Freistadt. Niefeld, Glogau. Retzlaff, Rothenburg. Rosenthal, Sagan. Schmidt, Quaritz. Schneider, Sprottau. Seybold, Beuthen. Heinrich, Kotzenau. Rost, Liegnitz.	15
4. *Kreis Kreuzburg.* (Kreis-Dir. Finke, Krappitz.) . . . . . Finke, Krappitz. Fiebag, Leschnitz. Göde, Guttentag. Müller, Kreuzburg.	4
Latus	1155

Digitized by Google

	Mitgl.
Transport	1155
5. *Kreis Namslau.* (Kreis-Dir. Wilde, Namslau.) . . . . . . Wilde, Namslau. Aust, Löwen. Herrmann, Wartenberg. Matthesius, Festenberg. Oswald, Oels. Sperr, Brieg. Teschner, Hundsfeld. Werner, Brieg. Lorenz, Brieg.	9
6. *Kreis Neisse.* (Kreis-Dir. Beckmann, Neisse.) . . . . . . Beckmann, Neisse. Lange, Falkenberg. Müller, Ober-Glogau. Poleck, Neisse. Scholz, Leobschütz. Spira, Neisse. Starke, Grottkau. Volkmer, Katscher. Weilshäuser, Ziegenhals. Zwick, Patschkau.	10
7. *Kreis Reichenbach.* (Kreis-Dir. Ambrosius, Glatz.) . . . . Ambrosius, Glatz. Ehrenberg, Gnadenfrei. Heege, Mittelwalde. Heller, Friedland. Hirche, Landeck. Kny, Neumarkt. Leyfer, Kostenblut. Martin, Neumarkt. Neumann, Wünschelburg. Pusch, Wüstegiersdorf. Schönborn, Kanth. Sommerbrod, Schweidnitz. Teschner, Peterswaldau. Veigel, Glatz. Weese, Habelschwerdt. Wolff, Nimptsch.	16
8. *Kreis Rybnick.* (Kreis-Dir. Fritze, Rybnick.) . . . . . . Fritze, Rybnick. Beinert, Gleiwitz. Cochler, Tarnowitz. Ferche, Sorau. Oesterreich, Ratibor. Dr. Potyka, Gleiwitz. Vensky, Beuthen. Vogdt, Bauerwitz. Dr. Weidlich, Ratibor. Wiehura, Beuthen. Lange, Pless.	11
XV. Bezirk Holstein. (Bez.-Dir. Lehmann, Rendsburg).	
1. *Kreis Altona.* (Kreis-Dir. Christiansen, Hohenwestedt.) . . Christiansen, Hohenwestedt. Eller, Glückstadt. Heick, Kellinghusen. Höpner, Altona. Nissen, Trittau. Oberdörffer, Hamburg. Rohde, Barmstedt. Richter, Hamburg. Versmann, Hamburg.	9
3. *Kreis Heyde.* (Kreis-Dir. Arnold, Lunden.) . . . . Arnold, Lunden. Bargum, Crempe. Durst, Wesselburen. Hartmann, Tellingstedt. Hartz, Burg. Jessen, Marne. Meyer, Wilster. Stinde, Itzehoe. Sönnichsen, Heyde. Streitwolf, Heyde. Wöldicke, Brunsbüttel. Meyer, Meldorf. Huch, Itzehoe.	13
3. *Kreis Reinfeld.* (Kreis-Dir. Jahn, Neumünster.) . . . . . . Jahn, Neumünster. Claussen, Oldenburg. Ackermann, Lüttgenburg. Behrens, Bordesholm. Höpner, Preetz. Krosz, Nortorf. Lindemann, Bramstedt. Martens, Neustadt. Nielsen, Kiel. Pollitz, Kiel. Paulsen, Oldesloe. Rüdel, Kiel. Thun, Segeberg. Triepel, Ahrensberg. Wolff, Glückstadt. Teschner, Mölln.	16
4. *Kreis Schleswig.* (Kreis-Dir. Lehmann, Rendsburg.) . . . Lehmann, Rendsburg. Hansen, Hadersleben. Hennings, Husum. Jebe, Bredstedt. Kirchmann, Jarding. Kolster, Schleswig. Krüger, Schleswig. Leonhard, Satrup. Mechlenburg, Leck. Nissen, Friedrichstadt. Padel, Christianfeld. Paulsen, Sonder-	15
Latus	1254

	Mitgl.
Transport	1254
burg. Selck, Cappeln. Streckenbach, Eckernförde. Brückner, Burg.	
Habenicht, *Sigmaringen.*	1
Summa	1255
Bestand de 1868	1224
ausgetreten pro 1869	69
	1155
eingetreten pro 1869	100
	1255
	wie oben

Verzeichniss

der im Jahre 1869 dem Norddeutschen Apotheker-Vereine beigetretenen Mitglieder.

	Mitgl.
1. *Bezirk am Rhein*	24
Kreis Bonn. Pfahl, Rheinbach. Meliss, Linz a/Rh. Vehling, Hillesheim. Dr. Gräfinghoff, Honnef. Dr. Bresgen, Münstereifel.	
Kreis Cöln. Rehe, Cöln. Martini, Brühl. Eich, Siegburg. Quincke, Deutz. Bruère, Kalk. Zander, Königswinter. Dieckmann, Beul.	
Kreis Duisburg-Essen. Grevel, Essen. Fabro, Mühlheim. Lieckfeld, Mühlheim. Heintz, Duisburg. Mechelen, Ruhrort.	
Kreis Düsseldorf. Peschel, Düsseldorf. Leich, Erkerath. Engelsing, Dahlen.	
Kreis Elberfeld. Schwabe, Barmen. Hauck, Velbert.	
Kreis Schwelm. Dürseln, Wermelskirchen.	
Kreis St. Wendel. Becker, Rhaunen.	
2. *Bezirk Westphalen*	7
Kreis Arnsberg. d'Alquen, Arnsberg (ausserord.)	
Kreis Münster. Hackebram jun., Dülmen.	
Kreis a. d. Ruhr. Gerhardi, Halver. Nolten, Barop. Flume, Wattenscheid. Leisen, Bochum. Dr. Kley, Blankenstein.	
3. *Bezirk Hannover.*	1
Kreis Ostfriesland. Scheuch, Ditzum.	
4. *Bezirk Mecklenburg*	2
Kreis Rostock. Crepon, Plau. Francke, Schwerin.	
5. *Bezirk Kurhessen*	6
Kreis Cassel. Zeddies, Cassel. Dallwig, Trendelburg. Sander, Cassel.	
Kreis Eschwege. Haubold, Allendorf.	
Kreis Hanau. Hausch, Wächtersbach.	
Kreis Hersfeld. Sprenger, Rothenburg.	
Latus	40

Digitized by Google

	Mitgl.
Transport	40
6. *Bezirk Thüringen*	7
Kreis Erfurt. Trommsdorf, Langensalze. Kreis Gotha. Bodemann, Zella. Matthias, Tambach. Busch, Gr. Behringen. Krüger, Waltershausen. Kreis Jena. Sänger, Ilmenau. Kreis Sondershausen. Schulze, Nordhausen.	
7. *Bezirk Königreich Sachsen*	3
Kreis Lausitz. Menzner, Bautzen. Kreis Leipzig. Täschner jun., Leipzig. Kreis Leipzig-Erzgebirge. Grüne, Zwickau.	
8. *Bezirk der Marken*	8
Kreis Berlin. Arnd, Berlin. Simering, Berlin. Brandtner, Berlin. Kreis Potsdam. Schulze, Zossen. Kreis Frankfurt. Lehmann, Göritz. Kreis Königsberg. Gindler, Seelow. Lentz, Strassburg. Kreis Luckau. Rabenhorst, Cottbus.	
9. *Bezirk Provinz Sachsen*	5
Kreis Eisleben. Schlichtweg, Heringen. Kreis Naumburg. Hoffmann, Mücheln. Lindner, Weissenfels. Kreis Stendal. Grub, Salzwedel. Falk, Sandau.	
10. *Bezirk Pommern*	10
Kreis Neu-Vorpommern. Kollath, Wolgast. Stark, Stralsund. Kreis Stettin. Witte, Neumark. Flandorffer, Penkun. Scheel, Demmin. Schmurr, Wollin. Reissig, Gollnow. Fassmann, Bahn. Friederici, Swinemünde. Liebow, Stettin.	
11. *Bezirk Preussen*	3
Kreis Königsberg. Schuster, Rössel. Elsner, Barten. Kreis Danzig. Michalowsky, Löbau.	
12. *Bezirk Posen*	6
Kreis Posen. Skutsch, Krotoschin. Haemmerling, Pudewitz. Toltz, Kurnik. Retzlaff, Rogasen. Nolte, Samter. Rupprecht, Grätz.	
13. *Bezirk Schlesien*	3
Kreis Görlitz. Struve jun., Görlitz. Kreis Grünberg. Heinrich, Kotzenau. Kreis Reichenbach. Wolff, Nimptsch.	
14. *Bezirk Schleswig-Holstein*	3
Kreis Reinfeld. Wolff, Glückstadt. Teschner, Mölln. Kreis Schleswig. Bruckner, Burg.	
Summa	88

Digitized by Google

	Mitgl.
Transport	88
dazu kommen als wieder eingetretene Mitglieder	12
Kreis Bonn. Sauer, Flammersheim. Kreis Cöln. Roettgen, Cöln. Kreis Rostock. Schmidt, Wismar. Kreis Gotha. Ihmels, Werningshausen. Lappe, Neu-Dietendorf. Kreis Weimar. Francke, Allstädt. Kreis Berlin. Claus, Berlin. Kreis Königsberg. Thiel, Rastenburg. Kreis Posen. Elsner, Posen. Kirschstein, Posen. Dr. Mankiewicz, Posen. Kreis Elbing. Engel, Graudenz.	
Summa	100

Digitized by Google

General-Cas-

Einnahme.

	Thlr	Sgr	Pf	Thlr	Sgr	Pf
An Bestand der General-Casse de 1868	1281	12	9			
„ Canon von Redacteur Müller	100	—	—			
„ Disconto aus der Waisenhaus-Buchhandlung	17	23	5			
„ Erlös für verkaufte Archive	325	—	—			
„ Rückzahlung d. Kreisdirect. Hirsch, Grünberg	2	20	—			
„ Beitrag von 1250 Mitgliedern à 4 Thlr.	5000	—	—			
„ „ „ 1 „	3	20	—			
„ „ „ 4 „ à 3 Thlr.	12	—	—			
„ „ „ 3 „ Rest de 1868	12	—	—	6754	16	2
„ Bestand der Vereins-Capitalcasse de 1868	84	—	—			
„ Zinsen pro 1869 von den angelegten Capitalien derselben	846	12	3			
„ Eintrittsgeld von 85 neuen Mitgliedern à 2 Thlr.	170	—	—			
„ „ „ 3 „ „ à 1 Thlr.	3	—	—			
„ „ „ 1 „ „ Rest de 1868	2	—	—	1105	12	3
„ Bestand der Gehülfen-Unterstützungs-Casse de 1868	1266	12	6			
„ freiwillige Beiträge von Mitgliedern	552	11	—			
„ „ „ „ Nichtmitgliedern	433	23	10			
„ „ „ vom Apothekerverein im Erzgebirge	15	—	—			
„ Eintrittsgeld von 58 Lehrlingen	116	—	—			
„ Zinsen pro 1869 von den angelegten Capitalien	980	16	8			
„ Geschenk des Dr. Sartorius, Dresden (100 Thlr. Leipzig-Dresdner Eisenbahn-Obligation	81	20	—	3445	24	—
„ Bestand der Allgem.-Unterstützungs-Casse de 1868	1210	3	3			
„ freiwillige Beiträge von Mitgliedern	329	5	—			
„ „ „ „ Nichtmitgliedern	98	10	—			
„ Rückprämie der Aachen-Münchener-Feuer-Versicherungs-Gesellschaft	555	5	—			
„ Rückprämie der Colonia	—	20	—			
„ Zinsen von den angelegten Capitalien	136	11	3	2329	24	6
„ Bestand der Brandes-Wackenroder-Stiftungs-Casse de 1868	938	2	3			
„ freiwillige Beiträge von Mitgliedern	28	10	—			
„ „ „ „ Nichtmitgliedern	6	10	—			
„ Zinsen von den angelegten Capitalien	195	15	—	1168	7	3
„ Bestand der Meurer-Stift.-Casse de 1868	32	22	5			
„ freiwillige Beiträge von Mitgliedern	2	15	—			
„ „ „ „ Nichtmitgliedern	4	—	—			
„ Zinsen von den angelegten Capitalien	27	13	6	66	20	11
„ Bestand der Müller-Stift.-Casse de 1868	12	17	10			
„ Zinsen der angelegten Capitalien	52	23	—	65	10	10
Deficit pro 1869				88	22	4
				15024	18	3

Digitized by Google

sen-Conto.

Ausgabe.

	Rf	Sgr	₰	Rf	Sgr	₰
Per Zahlung an die Gehülfen-Unterstütz.-Casse	5043	12	9			
„ „ „ „ Allgemeine-Unterstütz.-Casse	3587	24	6			
„ „ „ „ Brandes - Wackenroder - Stiftungs-Casse	1797	7	3			
„ Zahlung an die Meurer-Stiftungs-Casse	232	16	1			
„ „ „ „ Müller-Stiftungs-Casse	133	5	—			
„ „ für die Verwaltung	1528	22	11			
„ „ für das Archiv	2701	19	9	15024	18	3
				15024	18	3

Digitized by Google

Verwaltungs-

Einnahme.

	Rp.	Sgr.	Pf.
An Zahlung aus der General-Casse	1528	22	11
	1528	22	11

Archiv-

Einnahme.

	Rp.	Sgr.	Pf.
An Erlöss für verkaufte Archive:			
95 Archive durch die Waisenhaus-Buchhandlung verkauft	285	—	—
1 „ an Herrn Dr. Karsch, Münster	4	—	—
1 „ „ „ Dr. Waldhaus, Oels	3	—	—
1 „ „ „ Bresgen, Münstereifel p. 1868	2	—	—
1 „ „ „ Heuer, Dresden	3	—	—
1 „ „ „ Prof. Dr. Zwenger, Marburg	3	—	—
1 „ „ „ Prof. Wiegand, Marburg	3	—	—
2 „ „ „ Hornemann, Leer p. 1868 u. 69	4	—	—
9 „ „ den Verein der Apotheker Süddeutschlands, à St. 2 Thlr.	18	—	—
Zahlung aus der General-Casse	2376	19	9
	2701	19	9

Digitized by Google

Conto.

Ausgabe.

	Rp	Sgr	₰
Per Liquid. d. Directoren und des Ausschusses	318	14	6
„ div. Druckkosten u. Schreibmaterial f. d. Oberdirector .	28	24	3
„ Portoauslagen des Oberdirectors	60	18	6
„ Porto und Schreibmaterialien der Vereinsbeamten . .	113	17	6
„ Schreibmaterialien für die Kassenverwaltung	6	13	—
„ Lagergeld für die Werthpapiere auf der Königl. Bank .	3	5	—
„ Gehalt an den Assistenten des Kassenverwalters . . .	125	—	—
„ „ „ „ „ „ Oberdirectors	80	—	—
„ diverse Drucksachen	125	22	2
„ Notariatsgebühren	26	20	—
„ Rechtsanwaltsgebühren	1	20	—
„ Delegirten-Conferenz	638	6	—
Manquo pro 1868	—	12	—
	1528	22	11

Conto.

Ausgabe.

	Rp	Sgr	₰
Per Herstellungskosten des Archivs	1387	15	—
„ Streifbänder zu Adressen	59	15	—
„ Herstellungskosten für Separatabdrücke	2	11	4
„ Porto für Manuscripte zur Correctur an H. Bertram, Halle	5	24	—
„ „ „ „ „ „ H. Prof. Ludwig, Jena	8	23	3
„ Porto und Expeditionskosten des Archivs	578	11	11
„ Honorare	659	9	3
	2701	19	9

Digitized by Google

Vereins-Capital-

Einnahme.	Baar. Thlr.	Sgr.	Pf.	angelegte Capitalien. Thlr.	Sgr.	Pf.
An Bestand de 1868. (Nominalwerth 16833 1/3 Thlr.)				16449	5	—
„ „ „ 1868 a. d. General-Casse (Nominalwerth 2925 Thlr.				2837	3	6
An Bestand de 1868	84	—	—			
Zinsen von den angelegten Capitalien	846	12	3			
Eintrittsgeld v. 85 neuen Mitgliedern	170	—	—			
„ „ 3 „ „ . à 1 Thlr.	3	—	—			
„ „ 1 „ „ Rest de 1868 .	2	—	—			
Verkaufte Papiere:						
700 Thlr. Oesterreichische National-Anleihe .	264	25	—			
Aus der Müller-Stiftung übernommen:						
6500 Fl. Oesterr. Franz-Eisenb.-Obligat. . .				1008	15	—
Angelegte Capitalien.				331	20	4
	1370	7	3	20626	13	10
An Bestand				16632	11	5

Meurer-Stif

	Thlr.	Sgr.	Pf.	Thlr.	Sgr.	Pf.
An Bestand de 1868. (Nominalwerth 425 Thlr.)				352	23	—
„ „ „ 1868	32	22	5			
„ Zinsen pro 1869	27	13	6			
„ freiwilligen Beiträgen v. Weingarten, Lübbecke	1	—	—			
„ „ „ „ Legler, Stolpen . .	—	15	—			
„ „ „ „ Gräfe, Weissenfels .	1	—	—			
„ „ „ „ Dr. Sartorius, Dresden	4	—	—			
„ verkaufte 600 Fl. Oesterr. National-Anleihe	227	1	—			
Aus der General Casse: 200 Thlr. Berlin-Stettiner Eisenb.-Oblig.	165	25	2			
Angekaufte Papiere				428	5	4
	459	17	1	780	28	4
An Bestand	6	2	6	453	5	4

Digitized by Google

Cassen-Conto.

Ausgabe.	Baar. Rp	Sgr	₰	angelegte Capitalien. Rp	Sgr	₰
Per angekaufte Papiere						
400 Thlr. Berlin-Stettiner Eisenb.-Obligat. à 4%	331	20	4			
Zuschuss b. Austausch d. Obligat. a. d. Müller-Stiftung	67	24	2			
Verausgabte Papiere:						
An die Müller-Stiftungs-Casse:						
500 Thlr. Preuss. Staats-Anleihe à 4½% . .				484	9	3
500 „ „ „ „ à 5% . . .				511	20	—
100 „ „ „ „ à 4% . . .				95	18	9
An die Gehülfen-Unterstützungs-Casse:						
1000 Thlr. Preuss. Staats-Anleihe à 4½% .				968	18	9
100 „ „ „ „ à 4% . .				95	18	9
100 Thlr. Berliner Stadt-Obligationen à 5% .				102	15	—
125 „ „ „ „ à 4½%				120	28	—
An die Allgemeine Unterstützungs-Casse:						
1000 Thlr. Preuss. Staats-Anleihe à 4½% .				968	18	9
An die Meurer Stiftungs-Casse:						
100 Thlr. Preuss. Staats-Anleihe à 4½% . .				96	15	—
200 „ Berlin-Stettiner Eisenb.-Obligat. à 4%				165	25	2
Verkaufte Papiere:						
700 Fl. Oesterreichische National-Anleihe . .				383	25	—
Zahlung an die General-Casse	970	22	9			
Bestand pro 1869				16632	11	5
	1370	7	3	20626	13	10

tungs-Conto.

	Rp	Sgr	₰	Rp	Sgr	₰
Per Prämien für Lehrlinge und Porto . . .	25	9	3			
„ 200 Thlr. Berl.-Stettiner Eisenb.-Obl. à 4% aus der General-Casse:	165	25	2			
„ angekaufte Papiere:						
„ 200 Thlr. Berl.-Stettiner Eisenb.-Oblig. à 4%	165	25	2			
„ 100 „ Preuss. Staats-Anleihe à 4½% .	96	15	—			
„ verkaufte: 600 Fl. Oesterr. National-Anleihe				327	23	—
„ Bestand pr. 1869	6	2	6	453	5	4
	459	17	1	780	28	4

Digitized by Google

Gehülfen-Unterstützungs-

Einnahme.	Baar. Rt	Sgr	Pf	angelegte Capitalien. Rt	Sgr	Pf
An Bestand de 1868. (Nominalwerth 24,858 Thlr. 12½ Sgr.)				23730	1	—
„ Bestand de 1868	1266	12	6			
„ Zinsen pr. 1869	980	16	8			
„ Eintrittsgeld von 58 Lehrlingen	116	—	—			
„ statutenmässige Beiträge von 1255 Mitgliedern	627	15	—			
„ „ „ „ 3 „ Rest pr. 1868	1	15	—			
„ freiwillige Beiträge v. Mitgliedern laut Anl. A.	552	11	—			
„ „ „ „ Nichtmitgl. laut Anl. B.	433	23	10			
„ freiwilligen Beiträgen vom Apothekerverein. im Erzgebirge	15	—	—			
„ Erlöss de 100 Thlr. Leipzig-Dresd. Eisenb.-Oblig. (Gesch. d. Dr. Sartorius in Dresden.)	81	20	—			
„ de 5000 Fl. Oesterreich. National-Anleihe	1900	9	—			
„ „ 500 Fl. Lemberger Grundentlast.-Oblig.	195	23	—			
Aus der General-Casse: 1000 Thlr. Preuss. Staats-Anleihe.	968	18	9			
Angelegte Capitalien				3217	16	9
	7139	14	9	26947	17	9
An Bestand	1343	27	9	23864	7	9

Allgemein. Unterstützungs-

	Rt	Sgr	Pf	Rt	Sgr	Pf
An Bestand de 1868. (Nominalwerth 2325 Thlr.)				1958	24	9
„ Bestand de 1868	1210	3	3			
„ statutenmässige Beiträge von 1255 Mitgliedern	1255	—	—			
„ „ „ „ 3 „ Rest de 1868	3	—	—			
„ freiwillige Beiträge von Mitgliedern laut Anl. C	329	5	—			
„ „ „ „ Nichtmitgl. laut Anl. D	98	10	—			
„ Zinsen von den angelegten Capitalien	136	11	3			
„ Rückprämie der Aachen-Münchener Feuer-Versicherungs-Gesellschaft:						
für Preussen pr. 1868	473	24	—			
„ Hannover „ 1868	63	12	—			
„ Braunschweig pr. 1868	17	29	—			
„ Rückprämie der Colonia	—	20	—			
„ angekaufte Papiere (Nominalwerth 1200 Thlr.)				1134	13	11
	3587	24	6	3093	8	8
	918	27	7	3093	8	8

Digitized by Google

Cassen-Conto.

Ausgabe.	Baar. Rp.	Sgr.	₰	angelegte Capitalien. Rp.	Sgr.	₰
Per Verwaltungskosten	15	7	—			
„ Unterstützungen laut Anlage E	2505	—	—			
„ angekaufte Papiere:						
„ 100 Thlr. Preuss. Staats-Anleihe de 56 à $4^1/_2$%	95	18	9			
„ 100 „ Berliner Stadt-Obligat. à 5% . .	102	15	—			
„ 125 „ „ „ „ à $4^1/_2$% . .	120	28	—			
„ 2300 „ Berlin-Stettiner Eisenb-Obligat. à 4%	1863	—	—			
Zinsen	44	4	6			
„ 100 Thlr. Cöln-Mindener Eisenb.-Obl. à 4%	80	15	—			
„ 1000 „ Preuss. Staats-Anleihe à $4^1/_2$% .	955	—	—			
Zinsen	13	18	9			
„ verkaufte Papiere				3083	10	—
„ Bestand pr. 1869	1343	27	9	23864	7	9
	7139	14	9	26947	17	9

Cassen-Conto.

	Rp.	Sgr.	₰	Rp.	Sgr.	₰
Per Unterstützungen laut Anlage F	1530	—	—			
„ Porto	4	13	—			
„ angekaufte Papiere:						
„ 1000 Thlr. Preuss. Staats-Anleihe à $4^1/_2$% .	968	18	9			
„ 200 „ Berlin-Stettiner Eisenb.-Obl. à 4%	165	25	2			
„ Bestand pr. 1869	918	27	7	3093	8	8
	3587	24	6	3093	8	8

Digitized by Google

Brandes-Wackenroder-

Einnahme.	Baar.			angelegte Capitalien.		
	Rthlr	Sgr	Pf	Rthlr	Sgr	Pf
An Bestand de 1868. (Nominalwerth 4150 Thlr.)	—	—	—	4160	4	6
„ Bestand de 1868	938	2	3			
„ Zinsen pr. 1869	195	15	—			
„ statutenmäss. Beiträge von 1255 Mitgliedern .	627	15	—			
„ „ „ „ 3 „ Rest pr. 1868.	1	15	—			
„ freiwillige Beiträge v. Apoth. Feldhauss, Altena.	1	—	—			
„ „ „ „ „ Keppels Erben, Dinklage	—	10	—			
„ freiwillige Beiträge von Sievers, Cassel . .	1	—	—			
„ „ „ „ Dannenberg, Fulda . .	—	10	—			
„ „ „ „ Legler, Stolpen . . .	—	15	—			
„ „ „ „ Schulze, Meissen . .	1	—	—			
„ „ „ „ den Mitgliedern Berlins	18	20	—			
„ „ „ „ Apoth. Werkenthin, Alt-Ruppin	—	15	—			
„ freiwillige Beiträge von Gräfe, Weissenfels . .	1	—	—			
„ „ „ „ Cochler, Tarnowitz .	1	—	—			
„ „ „ „ Martens, Neustadt . .	3	—	—			
„ „ „ „ den Nichtmitgl. Berlins	6	10	—			
„ verlooste: 200 Thlr. Cöln-Mindener Eisenb.-Obligation	200	—	—			
„ verkaufte 100 Thlr. Cöln-Mindener Eisenb.-Obligation	80	15	—			
„ angekaufte Papiere				656	24	4
	2077	22	3	4816	28	10
An Bestand	811	15	11	4536	13	10

Müller-Stif

An Bestand de 1868 (Nominalwerth 6500 Frcs.)	—	—	—	1008	15	—
„ Bestand de 1868	12	17	10			
„ Zinsen pro 1869	52	23	—			
„ die Vereins-Capital Casse gegeben:						
„ 6500 Frcs. Oesterr. Franz. Eisenb.-Obligat. .	1008	15	—			
„ Zuschuss aus der Vereins-Capital-Casse . .	67	24	2			
Aus der Vereins Capit.-Casse entnommene Papiere				1091	18	—
	1141	20	—	2100	3	—
An Bestand				1091	18	—

Stiftungs-Conto.

Ausgabe.	Baar Rp.	Sgr.	₰	angelegte Capitalien. Rp.	Sgr.	₰
Per Stipendien	600	—	—			
„ Porto für Uebersendung derselben	1	12	—			
„ auf Coupons zurück gezahlt	8	—	—			
„ angekaufte Papiere:						
„ 400 Thlr. Berl.-Stettiner-Eisenb.-Obl. à 4%	325	4	—			
„ 400 „ „ „ „ „ à 4%	331	20	4			
„ verlooste: 200 Thlr. Cöln-Mindener Eisenb.-Obligationen à 4%				200	—	—
„ verkaufte: 100 Thlr. Cöln-Mindener-Eisenb.-Obligationen à 4%				80	15	—
Bestand pr. 1869	811	15	11	4536	13	10
	2077	22	3	4816	28	10

tungs-Conto.

Per Zinsen an den Med.-Rath Müller, Berlin	25	—	—			
„ Stipendium an Kunze, Marburg und Porto	25	2	—			
„ aus der Vereins-Capital-Casse entnommen:						
„ 500 Thlr. Preuss. Staats-Anleihe à $4\frac{1}{2}$ %	484	9	3			
„ 500 „ „ „ „ à 5%	511	20	—			
„ 100 „ „ „ „ à 4%	95	18	9			
„ an die Vereins Capital-Casse gegeben:						
„ 6500 Frcs. Oesterr. Franz. Eisenb.-Obligat.				1008	15	—
Bestand pr. 1869				1091	18	—
	1141	20	—	2100	3	—

Digitized by Google

Beiträge-

	Thlr.	Sgr.	Pf.
An Beiträge von 1250 Mitgliedern à 4 Thlr.	5000	—	—
„ „ „ 1 „	3	20	—
„ „ „ 4 „	12	—	—
„ „ „ 3 „ Rest de 1868	12	—	—
freiwillige Beiträge zur Gehülfen-Unterstütz.-Casse.			
von Mitgliedern	552	11	—
„ Nichtmitgliedern	433	23	10
„ Apotheker-Verein im Erzgebirge	15	—	—
freiwillige Beiträge zur Allgem.-Unterstütz.-Casse.			
von Mitgliedern	329	5	—
„ Nichtmitgliedern	98	10	—
freiwillige Beitr. zur Brandes-Wackenrod.-Stiftung.			
von Mitgliedern	28	10	—
„ Nichtmitgliedern	6	10	—
freiwillige Beiträge zur Meurer-Stiftung.			
von Mitgliedern	2	15	—
„ Nichtmitgliedern	4	—	—
	6497	14	10

Digitized by Google

Conto.

	Rf.	Sgr.	₰
Per Zahlung an die General-Casse	2511	20	—
„ „ „ „ Gehülfen-Unterstützungs-Casse . . .	2259	4	10
„ „ „ „ Allgemeine „ „	1056	15	—
„ „ „ „ Brandes-Wackenroder-Stiftungs-Casse .	663	20	—
„ „ „ „ Meurer Stiftungs-Casse	6	15	—
	6497	14	10

Digitized by Google

Zinsen-

Einnahme.

		Rt	Sgr	Pf	Rt	Sgr	Pf
	Zinsen für Vereins-Capital-Casse.						
	de 12000 Thlr. Hypothek an Apoth. Kunze . .	600	—	—			
per 12 Monate.	„ 2500 Frcs. Oester. :Franz. Eisenb. Oblig. à 3%	20	9	—			
	„ 500 Thlr. Halberstädt. Eisenb. Oblig. à 4%	20	—	—			
	„ 100 „ Sächs. Staatsschuldscheine à 4%	4	—	—			
	„ 500 „ Preus. Staats-Anl. de 56 à 4½%	22	15	—			
	„ 500 „ „ „ „ 59 à 5%	25	—	—			
	„ 200 „ „ 2te „ „ 59 à 4½%	9	—				
	„ 300 „ „ „ „ 59 à 4½%	13	15	—			
	„ 200 „ „ „ „ 52 à 4%	8	—	—			
	„ 500 „ „ „ „ 64 à 4½%	22	15	—			
	„ 500 „ „ „ „ 67 à 4½%	22	15	—			
	„ 500 „ Sächs. Staatsschuldscheine à 4%	20	—	—			
	„ 200 „ Cöln-Mindener Eisenb. Oblig. à 4%	8	—	—			
per 6 Mnte.	„ 100 „ Preus. Staats-Anl. de 56 à 4½%	2	7	6			
	„ 1000 „ „ „ „ 67 à 4½%	22	15	—			
	„ 125 „ Berliner Stadt-Obligat. à 4½%	2	23	9			
	„ 200 „ Berlin-Stettiner Eisenb. Oblig. à 4%	4	—	—			
	„ 700 Frcs. Oesterreich. Staats-Anleihe à 5%	9	17	—			
p. 15 Mte.	200 Thlr. Berl.-Stett. Eisenb. Oblig. à 4%	10	—	—	846	12	3
	Zinsen für Gehülfen-Unterstütz.-Casse.						
per 12 Monate.	de 750 Thlr. der Freimaurer Loge Alexius à 4%	30	—	—			
	„ 2000 „ Kaufmann Tölke & Sohn à 4½%	90	—	—			
	„ 2100 „ Preuss. Staats-Anleihe de 53 à 4%	84	—	—			
	„ 500 „ „ „ de 55 à 3½%	17	15	—			
	„ 1500 „ „ „ „ 55 à 4½%	67	15	—			
	„ 500 „ „ „ „ 56 à 4½%	22	15	—			
	„ 1000 „ „ „ „ 57 à 4½%	45	—	—			
	„ 1000 „ „ „ „ 62 à 4%	40	—	—			
	„ 500 „ „ „ „ 64 à 4½%	22	15	—			
	„ 4650 „ „ Staatsschuldsch. „ 42 à 3½%	162	22	6			
	„ 100 „ Berl. Stadt-Obligation à 3½%	3	15	—			
	„ 2000 „ Königl. Sächs. Staatsschuldsch. à 4%	80	—	—			
	„ 1000 „ Lübecksche Staats-Anleihe à 4%	40	—	—			
	„ 600 „ Fürst. Schaumb.-Lipp. Schuldv. à 4%	24	—	—			
	„ 1700 „ Cöln-Mind. Eisenb. Prior. Obl. à 4½%	76	15	—			
	„ 200 „ Preuss. Staats-Anl. de 64 à 4½%	9	—	—			
	„ 200 „ Berl. Stadt Obligation à 5%	10	—	—			
	„ 100 „ Leipzig-Dresdn. Eisenb. Oblig. à 4%	4	—	—			
	von der Sparkasse zu Münster	7	6	8			
p. 6 Mte.	de 100 Thlr. Preus. Staats-Anleihe de 56 à 4½%	2	7	6			
	„ 125 „ Berliner Stadt-Obligat. à 4½%	2	25	—			
	„ 100 „ Cöln-Mindener Eisenb. Oblig. à 4%	2	—	—			
	„ 1000 „ Preuss. Staats-Anl. de 67 à 4½%	22	15	—			
p. 15 Mte.	2300 Thlr. Berl.-Stett. Eisenb. Oblig. à 4%	115	—	—	980	16	8
					1826	28	11

Digitized by Google

Conto.

Ausgabe.

	Rthlr.	Sgr.	Pf.
Per Zahlung an die General-Casse	846	12	3
" " " " Gehülfen-Unterstütz.-Casse	980	16	8
" " " " allgemeine Unterstützungs-Casse . . .	136	11	3
Latus	1963	10	2

Digitized by Google

Zinsen-

Einnahme.

	Thlr.	Sgr.	Pf.	Thlr.	Sgr.	Pf.
Transport				1826	28	11
Zinsen für Allgemeine Unterstütz.-Casse.						
per 12 Mte. de 500 Thlr. Pr. Staats-Sch.-Scheine de 42 à 3½ %	17	15	—			
„ 1600 „ „ „ „ „ 42 à 3½ %	56	—	—			
„ 150 „ „ „ „ „ 42 à 3½ %	5	7	6			
„ 75 „ „ „ „ „ 42 à 3½ %	2	18	9			
„ 1000 „ Preuss. Staats-Anleihe de 67 à 4½ %	45	—	—			
p. 15 Mte. de 200 Thlr. Berl.-Stett. Eisenb. Oblig. à 4 %	10	—	—	136	11	3
An Zinsen für die Brand.-Wackd.-Stift.-Casse.						
per 12 Monate. de 500 Thlr. Köln-Mind. Eisenb. Prior. Oblg. à 4 %	20	—	—			
„ 100 „ „ „ „ „ „ à 4½ %	4	15	—			
„ 1000 „ Preuss. Staats-Anleihe de 53 à 4 %	40	—	—			
„ 200 „ „ „ „ „ 52 à 4 %	8	—	—			
„ 100 „ „ „ „ de 59 à 4½ %	4	15	—			
„ 50 „ Braunschw. Staats-Anleihe à 4 %	2	—	—			
„ 900 „ Köln-Mind. Eisenb. Prior. Obl. à 4½ %	40	15	—			
„ 200 „ „ „ „ „ „ à 4 %	8	—	—			
„ 400 „ Lübecksch. Staats-Anleihe de 50 à %	16	—	—			
„ 400 „ Preuss. Staatsschuldsch. de 42 à 3½ %	14	—	—			
„ 400 „ Berlin-Stettiner Eisenb. Obl. à 4 %	16	—	—			
p. 6 M. „ 300 „ Köln-Mindener Eisenb. Obl. à 4 %	6	—	—			
„ 400 „ Berlin-Stettiner Eisenb. Oblig. à 4 %	8	—	—			
p. 3 Mte. 800 Thlr. Berl.-Stett. Eisenb. Oblig. à 4 %	8	—	—	195	15	—
Zinsen für die Meurer-Stiftungs-Casse.						
p. 6 Mt. de 100 Thlr. Preuss. Staats-Anleihe de 67 à 4½ %	2	7	6			
„ 200 „ Berlin-Stettiner Eisenb. Oblig. à 4 %	4	—	—			
„ 600 Fl. Oesterr. Staats-Schuld-Versch. à 5 %	8	6	—			
p. 12 Mte. 25 Thlr. Leipziger Pfandbriefe à 4 %	1	—	—			
p. 12 Mte. 200 Thlr. Berl.-Stett. Eisenb. Oblig. à 4 %	8	—	—			
p. 3 Mte. de 400 Thlr. Berl.-Stett. Eisenb. Oblig. à 4 %	4	—	—	27	13	6
Zinsen für die Müller-Stiftungs-Casse.						
de 6500 Frcs. Oesterr. Franz. Eisenb. Obl. p. 12 M. à 3 %	52	23	—	52	23	—
				2239	1	8

Digitized by Google

Conto.

Ausgabe.

	Rß	Sgr	₰
Transport	1963	10	2
Per Zahlung an die Brandes-Wackenroder Stiftungs-Casse .	195	15	—
" " " " Meurer-Stiftungs-Casse	27	13	6
" " " " Müller-Stiftungs-Casse	52	23	—
	2239	1	8

Digitized by Google

Anlage A.

Freiwillige Beiträge

zur Gehülfen-Unterstützungs-Casse

von

Mitgliedern des Norddeutschen Apotheker-Vereins.

Bezirk am Rhein.	Rℓ	Sgr	₰	Rℓ	Sgr	₰
Bresgen - Münstereifel . .	2	—	—			
Sauer - Flammersheim . .	1	—	—			
Korte - Essen	1	—	—			
Paltzow - Solingen . . .	1	10	—			
Winkler - Burscheid . . .	3	10	—			
Dörr - Oberstein	1	—	—			
Giershausen - Neunkirchen .	1	—	—			
Kiefer - Saarbrücken . .	2	—	—			
Nöggerath - Sulzbach . .	1	—	—			
Claren - Zülpich	1	—	—			
Dewies - Ründerath . . .	1	—	—			
Dietz - Neuwied	1	—	—			
Staud - Ahrweiler . . .	2	—	—			
Wrede - Bonn	2	—	—			
Marder - Gummersbach . .	1	—	—			
Cobet - Schwelm	—	15	—			
Dörr - Elberfeld	1	—	—			
Neunerdt - Mettmann . .	1	—	—	24	5	—
Bezirk Westphalen.						
Steiff - Reda	1	—	—			
Albers - Lengerich . . .	—	10	—			
Hencke - Lüdinghausen . .	1	—	—			
Schmidt - Gemen	1	—	—			
Arcularius - Horn . . .	1	—	—			
Beissenhirtz - Lage . . .	1	—	—			
Brandes - Salzuflen . . .	2	—	—			
Dietrichs - Detmold . . .	1	—	—			
Hugi - Pyrmont	2	—	—			
Heinemann - Lemgo . . .	2	—	—			
Melm - Oerlinghausen . .	1	—	—			
Schöne - Bösingfeld . . .	1	—	—			
Wachsmuth - Schwalenberg	1	—	—			
Wessel - Detmold . . .	1	—	—			
Dr. Overbeck - Lemgo . .	1	—	—			
Biermann - Bünde . . .	1	—	—			
Faber - Minden	2	—	—			
Lüdersen - Bad - Nenndorf	1	—	—			
Latus	21	10	—	24	5	—

	Rt.	Sgr.	Pf.	Rt.	Sgr.	Pf.
Transport . .	21	10	—	24	5	—
Pape - Obernkirchen . .	1	—	—			
Weingarten - Lübbecke .	1	—	—			
Homann - Nottuln . . .	1	—	—			
Wilms - Münster	2	—	—			
Giese - Paderborn . . .	1	15	—			
Rottgeri - Rietberg . . .	1	—	—			
Sonneborn - Delbrück . .	1	—	—			
Veltmann - Driburg . . .	1	15	—			
Baedeker - Witten . . .	1	—	—			
Boesenhagen - Menden . .	1	—	—			
Deuss - Lüdenscheid . .	1	—	—			
Funke - Hagen	1	—	—			
Gerhardi - Halver . . .	1	—	—			
Rediker - Hamm	—	20	—			
Duesburg - Wartstein . .	—	10	—			
Feldhaus - Altena . . .	2	—	—			
Liebeau - Hoerde	—	20	—			
Overhoff - Iserlohn . . .	1	—	—			
Schmitz - Lethmathe . .	2	—	—			
Walther - Meinerzhagen .	1	—	—			
Weeren - Haltingen . . .	1	—	—			
Crevecoeur jr. - Siegen . .	1	—	—			
Kortenbach - Burbach . .	1	—	—			
Kraemer - Kirchen . . .	2	—	—	49	—	—
Bezirk Hannover.						
Angerstein - Hannover . .	1	—	—			
Bergmann - Hannover . .	1	—	—			
Brandé - Hannover . . .	3	—	—			
Hildebrand - Hannover . .	15	—	—			
Jaenecke - Eldagsen . . .	1	—	—			
Fr. Nölke - Langenhagen .	1	—	—			
Redecker - Neustadt . . .	2	—	—			
Rottmann - Celle	6	—	—			
Retschy - Ilten	1	—	—			
Rump - Hannover	5	—	—			
Stakemann - Lehrte . . .	1	—	—			
Stromeyer - Hannover . .	10	—	—			
Hoppe - Horneburg . . .	1	—	—			
Leddin - Buxtehude . . .	1	—	—			
Leddin - Harsefeld . . .	1	—	—			
Schulze - York	1	—	—			
Bethe - Clausthal	2	—	—			
Horn - Gronau	2	—	—			
Behre - Stolzenau	1	—	—			
Baedeker - Sulingen . . .	2	—	—			
Müller - Siedenburg . . .	1	—	—			
Fröling - Bassum	1	—	—			
Schwarz - Harpstedt . .	1	—	—			
Latus .	61	—	—	73	5	—

Digitized by Google

	Rp.	Sgr.	₰	Rp.	Sgr.	₰
Transport .	61	—	—	73	5	—
Wuth-Diepholz	—	20	—			
Sandhagen-Lüchow . .	3	—	—			
Keppels Erben-Dinklage.	—	10	—			
Müller-Jever	1	—	—			
Dreves-Zeven	2	—	—			
Eichstädt-Stade	—	15	—			
Müller-Ottersberg . . .	1	—	—			
Ruge-Neuhaus a/O. . .	2	—	—			
Firnhaber-Nordhorn . .	2	—	—			
Harries-Hunteburg . .	1	—	—			
Kemper-Osnabrück . .	—	15	—			
Neumann-Lingen . . .	1	—	—			
Detmers-Hage	1	—	—			
Freese-Marienhafe . . .	1	—	—			
Holle-Detern	1	—	—			
Schuirmann-Timmel . .	1	—	—			
Schrage-Pewsum . . .	1	—	—			
Seppeler-Leer	1	—	—			
Timmermann-Bünde . .	1	—	—	83	—	—
Bezirk Braunschweig.						
Dr. Gerhard-Wolfenbüttel	2	—	—			
Grote-Braunschweig . .	4	—	—			
Heinemann-Langelsheim .	1	—	—			
Dr. Herzog-Braunschweig	2	—	—			
Kellner-Stadtoldendorf .	1	—	—			
Mackensen-Braunschweig	2	—	—			
Polstorff-Holzminden . .	1	—	—			
Tiemann-Braunschweig .	2	—	—			
Weichsel-Lichtenberg .	1	—	—			
Dannemann-Fallersleben .	1	—	—			
Haase-Königslutter . .	1	—	—			
Hampe-Blankenburg . .	1	—	—			
Schiller-Papstorf . . .	1	5	—	20	5	—
Bezirk Mecklenburg.						
Krull-Waren	2	—	—			
Lüdemann-Krakow . . .	1	—	—			
Müller-Malchow . . .	2	—	—			
Schumacher-Parchim . .	3	—	—			
Bahlmann-Schwaan . .	1	—	—			
Dr. Brunnengräber-Rostock	2	—	—			
Framm-Doberan	1	—	—			
Grimm-Rostock	1	—	—			
Dr. Kühl-Rostock . . .	1	—	—			
Schumacher-Marlow . .	1	—	—			
Sievers-Neubuckow . .	1	—	—			
Stahr-Gnoyen	1	—	—			
Dr. Witte-Rostock . .	2	—	—			
Latus .	19	—	—	176	10	—

	Rthlr	Sgr	Pf	Rthlr	Sgr	Pf
Transport	19	—	—	176	10	—
Engelhardt - Boitzenburg	1	—	—			
Gädeke - Neustadt	1	—	—			
Kahl - Hagenow	1	—	—			
Ludwig - Wittenburg	1	—	—			
Sarnow - Schwerin	1	—	—			
Sass - Schönberg	1	—	—			
Wasmuth - Wittenburg	1	—	—			
Windhorn - Boitzenburg	1	—	—			
Fischer - Friedland	1	10	—			
Rieck - Stavenhagen	1	—	—			
Dr Scheven - Malchin	3	—	—			
Zander - Neustrelitz	1	20	—	34	—	—
Bezirk Kurhessen.						
Gläsner - Cassel	1	—	—			
Leister - Volkmarsen	1	—	—			
Sievers - Cassel	1	—	—			
Lins - Naumburg	—	15	—			
Siebert - Fronhausen	—	15	—			
Beyer - Hanau	1	—	—			
Dannenberg - Fulda	1	—	—			
Hassenkamp - Windecken	1	—	—			
Koch - Orb	—	15	—			
Rullmann - Fulda	2	—	—			
Sames - Gelnhausen	1	—	—			
Sporleder - Bergen	1	—	—			
Weber - Selbold	—	15	—			
Wollweber - Frankfurt a. M.	1	—	—			
Zintgraff - Schlüchtern	2	—	—			
Hartert - Kirchhain	1	—	—			
Hess - Marburg	1	—	—			
Riepenhausen - Marburg	1	—	—	18	—	—
Bezirk Thüringen.						
Fischer - Kahle	1	—	—			
Beetz - Worbis	1	—	—			
Trommsdorf - Erfurt	1	—	—			
Haspelmacher - Greiz	1	—	—			
Buchner - Schmölln	1	—	—			
Loewel - Roda	1	—	—			
Schroeder - Kahla	1	—	—			
Bohlen - Langensalza	2	—	—			
Dr. Gräf - Sömmerda	1	—	—			
Dr. Kayser - Mühlhausen	1	—	—			
Klotz - Gebesee	1	—	—			
Osswaldt - Arnstadt	1	—	—			
Schmidt - Weissensee	1	—	—			
Schwabe - Heiligenstadt	1	—	—			
Schweickert - Dingelstedt	1	—	—			
Latus	16	—	—	228	10	—

Digitized by Google

	Rℓ	Sgr	₰	Rℓ	Sgr	₰
Transport .	16	—	—	228	10	—
Strecker - Heiligenstadt .	1	—	—			
Brückner - Salzungen . .	1	—	—			
Dressel - Meiningen . . .	1	—	—			
Gempp - Rodach	1	—	—			
Grahner - Behrungen . .	2	—	—			
Heil - Coburg	1	—	—			
Dr. Hoffmann - Salzungen .	1	—	—			
Karstein - Coburg . . .	1	—	—			
Kroebel - Schleusingen . .	1	—	—			
Ludwig - Sonnefeld . . .	1	—	—			
Rottmanner - Heldberg . .	1	—	—			
Sandrock - Roemhild . .	—	15	—			
Schaefer - Sonneberg . .	1	—	—			
Schmeisser - Meiningen . .	1	—	—			
Springmühl-Hildburghausen	1	—	—			
Westrum - Hildburghausen	1	—	—			
Schmidt - Themar . . .	1	—	—			
Dr. Bertram - Apolda . .	1	—	—			
Cramer - Stadt - Sulza . .	1	—	—			
Loeber - Dornburg . . .	1	—	—			
Dr. Mirus - Jena	2	—	—			
Schmidt - Weyda	1	—	—			
Bischoff - Stadt Ilm . .	1	—	—			
Göllner - Kranichfeld . .	1	10	—			
Becker - Vieselbach . . .	1	—	—			
Juhl - Sondershausen . .	2	—	—			
Dr. Meyer - Nordhausen .	2	—	—			
Wunderlich - Ebeleben . .	1	—	—			
Gilbert - Magdala . . .	1	—	—			
Krappe - Weimar . . .	1	—	—			
Richter - Gross Neuhausen	1	—	—			
Rückholdt - Buttstedt . .	1	—	—	51	25	—
Bez. Königr. Sachsen.						
Göhring - Batavia . . .	5	—	—			
Vogel - Dresden	10	—	—			
Verein d. Apothek. - Dresden	10	—	—			
Weidinger - Dresden . .	1	—	—			
Krause - Freiberg . . .	1	—	—			
Adler - Dahlen	—	15	—			
Arnold - Leissnig	1	—	—			
Atenstädt - Oschatz . . .	1	—	—			
Berndt - Grimma	1	—	—			
Klepzig - Wermsdorf . .	1	—	—			
Moestel - Strehla a. d. E. .	1	—	—			
Neubert - Wurzen . . .	1	—	—			
Schreiber - Strehla a. d. E.	—	15	—			
Bellermann - Weissenberg .	1	—	—			
Bruckner - Loebau . . .	2	—	—			
Herb - Pulsnitz	1	—	—			
Latus .	38	—	—	280	5	—

Digitized by Google

	Thlr.	Sgr.	Pf.	Thlr.	Sgr.	Pf.
Transport .	38	—	—	280	5	—
Hoeppner - Zittau . . .	1	—	—			
Kinne - Herrnhut	1	—	—			
Scheidhauer - Zittau . . .	2	—	—			
Schimmel - Bautzen . . .	1	—	—			
Leiblin - Camentz	2	—	—			
Beyer - Leipzig	1	15	—			
Büttner - Leipzig	—	20	—			
Klötzner - Leipzig . . .	1	—	—			
Lösner - Leipzig	1	—	—			
Täschner - Leipzig . . .	3	—	—			
Bartenstein - Leipzig . .	1	—	—			
Gebauer - Hohenstein . .	1	—	—			
Vogel - Kötschenbroda . .	1	—	—			
Köhler - Glauchau . . .	1	—	—			
Abendroth - Pirna . . .	1	—	—			
Hofrichter - Schandau . .	1	—	—			
Legler - Stolpen	—	15	—			
Müller - Rosswein . . .	1	—	—			
Pinther - Adorf	1	—	—	60	20	—
Bezirk Brandenburg.						
Apotheker - Berlins . . .	74	20	—			
Kaumann - Frankfurt a/O. .	2	—	—			
Knorr - Sommerfeld . . .	1	—	—			
Reichert - Müncheberg . .	1	—	—			
Sala - Fürstenfelde . . .	1	—	—			
Henschke - Frankfurt a/O. .	1	—	—			
Grossmann - Neu - Barnim .	2	—	—			
Mylius - Soldin	1	—	—			
Brauer - Kyritz	1	—	—			
Riege - Lenzen	1	—	—			
Schönduve - Wittenberge .	3	—	—			
Schulze - Perleberg . . .	3	—	—			
Werkenthin - Alt - Ruppin	—	20	—			
Wigmann - Jüterbogk . .	1	—	—	93	10	—
Bez. Prov. Sachsen.						
Eichemeyer - Cöthen . . .	1	—	—			
Meyer - Gernrode	—	15	—			
Morgenstern - Bernburg . .	1	—	—			
Niebuhr - Suderode . . .	1	—	—			
Rabe - Hoym	—	15	—			
Knibbe - Torgau	1	—	—			
Richter - Wittenberg . . .	1	—	—			
Violet - Annaburg . . .	1	—	—			
Bonte - Hettstedt	2	—	—			
Helmkampf - Sandersleben .	1	—	—			
Krüger - Aschersleben . .	1	—	—			
Müller - Sangerhausen . .	2	—	—			
Latus .	13	—	—	434	5	—

Digitized by Google

	Rg.	Sgr.	₰	Rg.	Sgr.	₰
Transport .	13	—	—	434	5	—
Dr. Jäger-Halle . . .	1	—	—			
Matthes-Gr. Salze . . .	—	15	—			
Nehring-Altenweddingen .	—	20	—			
Graefe-Weissenfels . .	2	—	—			
Dr. Schröder-Zeitz . .	2	—	—			
Dr. Tuchen-Naumburg a/S.	2	—	—			
Schlottfeld-Oschersleben .	1	—	—			
Blell-Neustadt-Magdeburg	1	—	—			
W. Danckwortt-Magdeburg	—	25	—			
H. Danckwortt-Sudenburg-Magdeburg	—	20	—			
Geissler-Weferlingen . .	—	15	—			
Dr. Hartmann-Magdeburg	1	—	—			
Dr. Reibe-Magdeburg . .	—	20	—			
Schulze-Gommern . . .	1	—	—			
Riemann-Gardelegen . .	1	—	—			
Strümpfler-Stendal . . .	1	—	—			
Hasse-Beetzendorf . . .	1	—	—	30	25	—
Bezirk Pommern.						
Schenk-Greifswald . . .	2	—	—			
Köllner-Stolpmünde . .	1	—	—			
Krüger-Stolp	1	—	—			
Flandorffer-Penkun . .	1	—	—			
Biel-Greifswald	2	—	—			
Bleudorn-Tresstow a. R. .	1	—	—			
Dames-Pölitz	1	—	—			
John-Plathe	1	—	—			
Marquardt-Stettin . . .	1	—	—			
A. Mayer-Stettin . . .	1	—	—			
W. Mayer-Stettin . . .	1	—	—	13	—	—
Bezirk Preussen.						
Klein-Tilsit	1	—	—			
Kempf-Pelplin	2	—	—			
Riebensahm-Neuenburg .	1	—	—			
Fischer-Rheden	1	—	—			
Engel-Graudenz	2	—	—			
Buchholz-Angerburg . .	1	—	—			
Hellwig-Bischoffstein . .	1	—	—			
Schlenther-Insterburg .	1	—	—			
Schulz-Memel	1	—	—			
Förster-Thiergart . . .	—	15	—			
Rehefeld-Elbing	1	—	—	12	15	—
Bezirk Posen.						
Freimark-Labischin . .	1	—	—			
Dr. Kratz-Margonin . .	1	20	—			
Kliche-Packocz	1	—	—			
Latus .	3	20	—	490	15	—

Digitized by Google

	Rp	Sgr	₰	Rp	Sgr	₰
Transport .	3	20	—	490	15	—
Menzel - Bromberg . . .	2	—	—			
Messerschmidt-Deutsch Crone	1	—	—			
v. Rosenberg - Kruschwitz	1	—	—			
Weise - Nakel	2	—	—			
Selle - Kosten	1	—	—			
Krause - Schubin . . .	1	—	—	11	20	—
Bezirk Schlesien.						
v. Blacha - Breslau . . .	1	—	—			
David - Breslau	1	—	—			
Maschke - Breslau . . .	1	—	—			
Kretschmer - Breslau . .	1	—	—			
Struve jun. - Görlitz . .	3	—	—			
Struve jun. - Görlitz extra	6	—	—			
Chaussy - Kupferberg . .	1	—	—			
Dunkel - Hirschberg . . .	1	—	—			
Elsner - Reichenbach bei		—	—			
Goerlitz	1	—	—			
Fasohl - Niesky	1	—	—			
Knobloch - Lüben . . .	1	—	—			
Luer - Lauban	1	—	—			
Struve - Goerlitz	1	—	—			
Wolf - Bunzlau	2	—	—			
Hertel - Liegnitz	1	15	—			
Niefeld - Glogau	1	—	—			
Rosenthal - Sagan . . .	1	—	—			
Schmidt - Quaritz . . .	1	10	—			
Schneider - Sprottau . .	1	—	—			
Fincke - Krappitz . . .	1	—	—			
Zwick - Patschkau . . .	1	—	—			
Sommerbrodt - Schweidnitz	1	—	—			
Oesterreich - Ratibor . .	1	—	—			
Dr. Potyka - Gleiwitz . .	1	—	—			
Dr. Weidlich - Ratibor . .	2	—	—			
Ambrosius - Glatz . . .	1	—	—			
Heller - Friedland . . .	—	26	—			
Hirche - Landeck . . .	1	—	—			
Kny - Neumarkt	1	—	—			
Neumann - Wünschelburg .	1	—	—			
Schönborn - Kanth . . .	—	15	—	40	6	—
Bezirk Holstein.						
Claussen - Oldenburg . .	2	10	—			
Jahn - Neumünster . . .	2	—	—			
Krosz - Nortorf	1	10	—			
Martens - Neustadt . . .	2	10	—			
Rüdel - Kiel	2	—	—	10	—	—
Summa .	10	—	—	552	11	—

Digitized by Google

Anlage B.

Freiwillige Beiträge

zur

Gehülfen-Unterstützungs-Casse

von

Nichtmitgliedern des Norddeutschen Apotheker-Vereins

	Rp.	Sgr.	₰
Gehülfe Hummerich - Barmen	1	—	—
„ Jacobi - Lippstadt	2	—	—
„ Strippel - Herborn	2	—	—
„ Ungenannt - Hamm	1	22	8
Apotheker Meinau - Rheine	2	—	—
Gehülfe Jacobi - Hannover	1	—	—
„ Engelke - Neustadt	1	—	—
Lehrling Hausmann - Hannover	1	—	—
„ Schild - Hannover	1	—	—
„ Busse - „	1	—	—
„ Behrens - Neustadt	2	—	—
Gehülfe Schulze - York	1	—	—
Lehrling v. Senden - York	1	—	—
Gehülfe Claar - Buer	2	—	—
Apotheker Heyn - Scharnbeck	5	—	—
Gehülfe Hammermeister - Gnoyen	1	—	—
„ Zage - Boitzenburg	2	—	—
Apotheker Horäus - Hanau	1	—	—
Gehülfe Bode - Hanau	—	17	2
„ Ettenhofer - Hanau	1	4	3
„ Dannenberg - Fulda	1	—	—
„ Petersilie - Langensalza	1	—	—
Handlungs - Reisender Reinhard - Nürnberg . . .	2	—	—
Gehülfe Schulze - Jena	1	—	—
„ Stütz - Jena	1	—	—
„ Jacobi - Frankenhausen	1	—	—
„ Braune - Weimar	1	—	—
Apotheker Bogenhardt - Dresden	2	—	—
„ Stange - Dresden	2	—	—
Provisoren u. Gehülfen - Dresden	36	—	—
Apotheker Schwarz - Leipzig	1	—	—
Gehülfe Döpmann - Pottschapel	1	—	—
„ Simon - Pottschapel	1	—	—
„ Eichler - Pottschapel	1	—	—
Nichtmitglieder der Apotheker - Berlins	25	10	—
Gehülfen - Berlins	254	29	9
Apotheker Würst - Fürstenwalde	5	—	—
Gehülfe Beck - Alt - Landsberg	—	15	—
„ Weiss - Potsdam	2	—	—
Latus . . .	370	8	10

Digitized by Google

	Thlr.	Sgr.	Pf.
Transport . .	370.	8	10
Gehülfe Kühn - Heringen	2	—	—
„ Schlosser - Magdeburg	2	—	—
„ Ludwig - Gollnow	1	—	—
„ Wächter - Dirschau	2	—	—
„ Jacobsohn - Bromberg	2	—	—
„ Sänger - Gostyn	2	—	—
„ Müller - Crappitz	1	—	—
„ Kretschmer - Gnadenfrei	1	15	—
Apotheker - Verein - Hamburg. Altona*). . . .	50	—	—
Summa . .	433	23	10

Anlage C.

Freiwillige Beiträge

zur

Allgemeinen Unterstützungs-Casse

von

Mitgliedern des Norddeutschen Apotheker-Vereins.

	Thlr.	Sgr.	Pf.	Thlr.	Sgr.	Pf.
Bezirk am Rhein.						
Baumeister - Inden b. Jülich	1	—	—			
Augustin - Remscheid . .	2	—	—			
Nöggerath - Sulzbach . .	1	—	—	4	—	—
Bezirk Westphalen.						
Wrede - Meschede . . .	2	20	—			
Weingarten - Lübbecke .	1	—	—			
Schmidt - Oeynhausen . .	1	—	—			
Dr. A. Aschoff - Herford .	1	—	—			
Röttscher - Wiedenbrück .	1	20	—			
Faber - Minden	1	—	—			
Homann - Nottuln . . .	1	15	—			
Boesenhagen - Menden . .	1	—	—	10	25	—
Latus .				14	25	—

Digitized by Google

	Rℓ	Sgr	₰	Rℓ	Sgr	₰
Transport .	—	—	—	14	25	—
Bezirk Hannover.						
Hildebrand - Hannover . .	5	—	—			
Leddin - Buxtehude . . .	1	—	—			
Wicke - Tostedt	1	—	—			
Weppen - Markoldendorf .	1	—	—			
Sandhagen - Lüchow . .	3	—	—			
Keppel's Erben - Dinklage	—	10	—			
Kemper - Osnabrück . .	—	15	—			
Neumann - Lingen . . .	1	—	—			
Eichstädt - Stade	—	15	—			
Meyer - Geestemünde . .	1	—	—			
Schulze - York	1	—	—			
Müller - Jever	1	—	—			
Hasselbach - Dorum . . .	1	—	—			
Ruge - Neuhaus a. d. O. .	2	—	—			
Wuth - Altenbruch . . .	1	—	—	20	10	—
Bezirk Braunschweig.						
Dr. Gerhard - Wolfenbüttel	1	—	—			
Grote - Braunschweig . .	1	—	—			
Dr. Herzog - Braunschweig	1	—	—			
Mackensen - Braunschweig	1	—	—			
Tiemann - Braunschweig .	1	—	—			
Hampe - Blankenburg . .	1	—	—			
Schiller - Papstorf . . .	1	—	—	7	—	—
Bezirk Mecklenburg.						
Grischow - Crivitz . . .	2	—	—			
Grimm - Rostock	1	—	—			
Dr. Kühl - Rostock . . .	1	—	—			
Dr. Hollandt - Güstrow .	2	—	—			
Müller - Güstrow	3	—	—			
Müller - Malchow . . .	2	—	—			
Dr. Brunnengraeber-Rostock	—	15	—			
Fischer - Friedland . . .	1	—	—			
Rieck - Stavenhagen . . .	1	—	—			
Dr. Scheven - Malchin . .	1	—	—			
Zander - Neustrelitz . .	1	—	—	15	15	—
Bezirk Kurhessen.						
Sievers - Cassel	1	—	—			
Dr. Henke - Arolsen . .	—	15	—			
Dannenberg - Fulda . . .	—	20	—			
Siebert - Fronhausen . .	—	15	—			
Beyer - Hanau	1	—	—			
Coester - Neuhoff	1	—	—			
Koch - Orb	—	15	—			
Rullmann - Fulda . . .	1	—	—			
Zintgraff - Schlüchtern . .	1	—	—	7		
Latus .				64	25	—

	Rß.	Sgr.	₰	Rß.	Sgr.	₰
Transport .	—	—	—	64	25	—
Bezirk Thüringen.						
Bohlen - Langensalza . .	1	—	—			
Osswald - Eisenach . . .	1	—	—			
Stickel - Kaltennordheim .	1	—	—			
Karstein - Coburg . . .	1	—	—			
Schmeisser - Meiningen .	1	—	—			
Bertram - Apolda . . .	1	—	—			
Cramer - Stadt - Sulza . .	1	—	—			
Löber - Dornburg . . .	1	—	—			
Dr. Mirus - Jena	1	—	—			
Schmidt - Weyda	1	—	—			
Kiel - Greussen	1	—	—			
Hoffmann - Roemhild . .	1	—	—			
Köppen - Rudolstadt . .	—	20	—			
Ruderisch - Eisfeld . . .	1	—	—			
Wedel - Graefenthal . . .	1	—	—	14	20	—
Bez. Königr. Sachsen.						
Crusius - Dresden	2	—	—			
Fischer - Dresden . . .	1	—	—			
Ed. Hofmann - Dresden .	2	—	—			
G. Hofmann - Dresden . .	2	—	—			
Richter - Dresden . . .	4	—	—			
Schneider - Dresden . . .	4	—	—			
Vogel - Dresden	4	—	—			
Heinze - Nossen	1	10	—			
Möstel - Strehla	1	—	—			
Neubert - Wurzen . . .	1	—	—			
Beyer - Leipzig	1	—	—			
Lösner - Leipzig	1	—	—			
Täschner - Leipzig . . .	1	—	—			
Bartenstein - Leipzig . .	1	—	—			
Koehler - Glouchau . . .	1	—	—			
Abendroth - Pirna . . .	1	—	—			
Legler - Stolpen	—	15	—			
Schulze - Meissen	33	—	—			
Stark & Hensch-Pottschappel	1	—	—			
Pinter - Adorf	1	—	—	63	25	—
Bezirk Brandenburg.						
Mitglieder - Berlins . . .	74	20	—			
Knorr - Sommerfeld . . .	1	—	—			
Werkenthin - Alt - Ruppin .	—	15	—			
Brauer - Kyritz	1	—	—			
v. Glasenapp - Potsdam .	2	—	—			
Hensel - Potsdam . . .	2	—	—			
Hoffmann - Potsdam . . .	4	—	—			
Latus .	85	5	—	143	10	—

Digitized by Google

	Rt	Sgr	Pf	Rt	Sgr	Pf
Transport .	85	5	—	143	10	—
Lange-Potsdam	4	—	—			
Pauckert-Treuenbrietzen .	2	—	—			
Steindorf-Oranienburg .	2	—	—	93	5	—
Bezirk Prov. Sachsen.						
Bockshammer-Bernburg .	2	—	—			
Kahleyss-Radegast . . .	2	—	—			
Leidolt-Belzig	1	—	—			
Morgenstern-Bernburg .	1	—	—			
Niebuhr-Suderode . . .	1	—	—			
Th. Pusch-Dessau . . .	1	—	—			
Rabe-Hoym	—	15	—			
Reissner-Dessau . . .	2	—	—			
Schild-Güsten	—	10	—			
Strache-Cöthen	2	—	—			
Richter-Wittenberg . .	1	—	—			
Violet-Annaburg . . .	1	—	—			
Müller-Sangerhausen . .	4	—	—			
Dr. Francke-Halle . . .	4	—	—			
Schnabel-Merseburg . .	1	—	—			
Wockowitz-Wernigerode .	1	—	—			
Guichard-Burg	1	—	—			
Graefe-Weissenfels . . .	2	—	—			
Trommsdorf-Cölleda . .	1	—	—			
Blell-Neustadt-Magdeburg	1	—	—			
W. Danckwortt-Magdeburg	1	—	—			
H. Danckwortt-Magdeburg	—	20	—			
Geissler-Weferlingen . .	—	15	—			
Dr. Hartmann-Magdeburg	1	—	—			
Horn-Schoenebeck . . .	1	—	—			
Matthes-Gross-Salze . .	—	15	—			
Nehring-Altenweddingen .	—	20	—			
Dr. Reibe-Magdeburg . .	—	20	—			
Schnöckel-Seehausen . .	1	—	—			
Schulze-Gommern . . .	—	25	—	37	20	—
Bezirk Pommern.						
Dames-Pölitz	1	—	—			
Hartmann-Wangerin . .	2	—	—			
Köllner-Stolpmünde . .	1	—	—			
Dr. Ritter-Stettin . . .	1	—	—	5	—	—
Bezirk Preussen.						
Riebensahm-Neuenburg a/W.	1	—	—	1	—	—
Bezirk Posen.						
Gericke-Rackwitz . . .	1	—	—			
Reimann-Posen	26	—	—	27	—	—
Latus .				307	5	—

Digitized by Google

	Rthlr.	Sgr.	Pf.	Rthlr.	Sgr.	Pf.
Transport .				307	5	—
Bezirk Schlesien.						
Chaussy - Kupferberg . .	1	—	—			
Dunkel - Hirschberg . .	1	—	—			
Fasohl - Niesky	1	—	—			
Hohlfeld - Bunzlau . . .	1	—	—			
Luer - Lauban	1	—	—			
Muehe - Friedeberg a/O. .	1	—	—			
Ehrenberg - Gnadenfrei .	3	—	—			
Struve - Görlitz	1	—	—			
Rosenthal - Sagan . . .	1	—	—			
Fincke - Krappitz . . .	1	—	—			
Müller - Ober - Glogau . .	1	—	—			
Zwick - Patschkau . . .	3	—	—	16	—	—
Bezirk Holstein.						
Höpner - Preetz	2	—	—			
Lehmann - Rendsburg . .	4	—	—	6	—	—
Summa .				329	5	—

Anlage D.

Freiwillige Beiträge
zur
Allgemeinen Unterstützungs-Casse
von
Nichtmitgliedern des Norddeutschen Apotheker-Vereins.

	Rthlr.	Sgr.	Pf.
Apotheker Eder - Dresden	2	—	—
„ Geisler - Dresden	1	—	—
„ Gruner - Dresden	3	—	—
„ Liebe - Dresden	2	—	—
„ Dr. Rothe - Dresden	1	—	—
„ Dr. Sartorius - Dresden	3	—	—
„ Dr. Schlienkamp - Düsseldorf . . .	2	—	—
Lehrling Leo - Belzig	1	—	—
Apotheker Vasmer - Altona	2	—	—
„ Löhmann - Altona	2	—	—
Apotheker - Verein Hamburg - Altona	54	—	—
Nichtmitglieder - Berlins	25	10	—
Summa .	98	10	—

Digitized by Google

Anlage E.

Verzeichniss

der im Jahre 1868 aus der Gehülfen-Unterstützungs-Casse gezahlten Unterstützungen.

		Rt.	Sgr.	Pf.
1	Albarus - Langenfeld	60	—	—
2	Bahle - Wittenberg	70	—	—
3	Boelicke - Frankfurt a/O.	50	—	—
4	Braeunert - Bischwitz	80	—	—
5	Breckenfelder - Dargun	100	—	—
6	Buchholtz - Breslau	60	—	—
7	Diecks - Bad Nenndorf	80	—	—
8	Dietrich - Kellinghausen	70	—	—
9	Ehrlich - Liebau	70	—	—
10	Elsner - Posen	60	—	—
11	Frauendorf - Potsdam	5	—	—
12	Funcke - Dresden	60	—	—
13	Geyger - Berlin	30	—	—
14	Görnemann - Jerichow	50	—	—
15	Graf - Cölle bei Meissen	60	—	—
16	Haberland - Geringswalde	50	—	—
17	Henning - Dessau	60	—	—
18	Hintzmann - Teterow	80	—	—
19	Jacoby - Strehla	20	—	—
20	Ibener - Düben	100	—	—
21	Kleinmann - Düren	50	—	—
22	Köhler - Schlawa	50	—	—
23	Kriegk - Hustedt	100	—	—
24	Kühne - Berlin	25	—	—
25	Kurth - Berlin	25	—	—
26	Laube - Berlin	25	—	—
27	Müller - Krappitz	50	—	—
28	Neumann - Goldap	50	—	—
29	Reisner - Monzingen	70	—	—
30	vom Reth - Eschweiler	75	—	—
31	Schellhorn - Baresbach	85	—	—
32	Schiffer - Essen	100	—	—
33	Schönburg - Aachen	30	—	—
34	Schumann - Pottschappel	80	—	—
35	Schyte - Berlin	5	—	—
36	Springmann - Elbing	10	—	—
37	Streblow - Pelplin	50	—	—
38	Töpfer - Gr. Cotta	40	—	—
39	Thompson - Scharmbeck	100	—	—
40	Totz - Belgard	60	—	—
41	Wiertz - Lechenich	25	—	—
42	Wilhelmi - Xanten	25	—	—
43	Wolckow - Marlow	80	—	—
44	Wolff - Lügde	80	—	—
	Summa	2505	—	—

Anlage F.

Verzeichniss

der im Jahre 1869 gezahlten Unterstützungen aus der Allgemeinen Unterstützungs-Casse.

		Thlr.	Sgr.	₰
1	Wittwe Hecker-Cöln	30	—	—
2	„ Bernstein-Trier	30	—	—
3	Apotheker Ravenstein-Leipzig	60	—	—
4	Wittwe Köppel-Bederkesa	35	—	—
5	„ Schroeder-Rehna	20	—	—
6	„ Bachmann-Neubrandenburg	30	—	—
7	„ Lauffer-Wesenberg	50	—	—
8	„ Güterbock-Bibra	35	—	—
9	Apotheker Lehmann-Dessau	40	—	—
10	Wittwe Sander-Ichtershausen	35	—	—
11	„ Kirsten-Erfurt	30	—	—
12	„ Hendel-Reudnitz	25	—	—
13	Apotheker Schmidt-Frauenstein	35	—	—
14	Wittwe König-Dresden	20	—	—
15	„ Lorenz-Dresden	25	—	—
16	„ Lehmann-Dresden	25	—	—
17	„ Reinhard-Dresden	25	—	—
18	„ Stolze-Treuen	25	—	—
19	„ Suppius-Crimmitzschau	30	—	—
20	„ Heimbach-Berlin	40	—	—
21	„ Otto-Berlin	30	—	—
22	„ Rackwitz-Berlin	25	—	—
23	„ Dietrich-Berlin	30	—	—
24	„ Fubel-Berlin	50	—	—
25	„ Ernst-Berlin	45	—	—
26	Apotheker Sturm-Prechlau	40	—	—
27	Wittwe Bath-Fürstenwalde	60	—	—
28	„ Hartmann-Stralsund	30	—	—
29	„ Werner-Gerdauen	30	—	—
30	„ Senger-Neidenburg	40	—	—
31	„ Hellwich-Breslau	20	—	—
32	„ Güntzel-Breslau	20	—	—
33	„ Bleisch-Breslau	40	—	—
34	Wirth'sche Kinder-Lichtenau	25	—	—
35	Wittwe Knichala-Warmbrunn	30	—	—
36	„ Scholz-Breslau	30	—	—
37	„ Engelbrecht-Berlin	35	—	—
38	„ Radesey-Lieberose	10	—	—
39	„ Fritzen-Berlin	25	—	—
	Latus	1260	—	—

Digitized by Google

		Rp	Sgr	₰
	Transport . . .	1260	—	—
40	Apotheker Bertin - Neutomysl	20	—	—
41	Wittwe Sohet - Ratibor	30	—	—
42	„ Graf - Sachsenhagen . . .	25	—	—
43	„ Pohl - Reichenstein	30	—	—
44	„ Schulz - Berlin	20	—	—
45	„ Lobach - Berlin	25	—	—
46	„ Tacks - Remels	25	—	—
47	Waisen Brandt - Wittkowo	25	—	—
48	Wittwe Mercnska - Breslau	20	—	—
49	„ Eulner - Marburg	20	—	—
50	„ Schwill - Berlin	20	—	—
51	„ Luge - Berlin	10	—	—
	Summa . . .	1530	—	—

Halle, Buchdruckerei des Waisenhauses.

Digitized by Google

Digitized by Google

UNIVERSITY OF MICHIGAN
3 9015 06540 5154

Do not send to Bindery
Cannot be rebound
Cannot be
replaced
11-12-46
F

Digitized by Google